



PCT/FR 2004 / 003270

REC'D 25 FEB 2005

WIPO

PCT

## BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 27 DEC. 2004

## DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr





26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

**INPI**  
N° 11354\*02

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2

**BR1**

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 @ W / 010801

REMISE DES PIÈCES DATE <b>23 DEC 2003</b> LIEU <b>75 INPI PARIS 26Bis SP</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0315210</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE <b>23 DEC. 2003</b> PAR L'INPI		Réservé à l'INPI <input checked="" type="checkbox"/> NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE Direction Propriété Industrielle 1 & 4 avenue de Bois Préau 92852 RUEIL MALMAISON CEDEX	
Vos références pour ce dossier (facultatif) CB/BD			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N° _____ Date _____ N° _____ Date _____	
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/> N° _____ Date _____	
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> CATALYSEUR ZEOLITHIQUE, SUPPORT A BASE DE MATRICE SILICO-ALUMINIQUE ET DE ZEOLITHE, ET PROCEDE D'HYDROCRAQUAGE DE CHARGES HYDROCARBONEES			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)</b>		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN		_____	
Code APE-NAF		_____	
Domicile ou siège	Rue	1 & 4 avenue de Bois Préau	
	Code postal et ville	92 852 RUEIL MALMAISON CEDEX	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)		01 47 52 62 72 N° de télécopie (facultatif) 01 47 52 70 03	
Adresse électronique (facultatif)			
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 2/2

BR2

RÉSERVÉ À L'INPI	
REMISE DES PIÈCES	DATE <b>23 DEC 2003</b>
LIEU	<b>75 INPI PARIS 26Bis SP</b>
N° D'ENREGISTREMENT	<b>0315210</b>
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI	

DB 540 @ W / 010801

<b>Vos références pour ce dossier :</b> (facultatif)		CB/BD
<b>6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)</b>		
Nom		INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
Prénom		
Cabinet ou Société		
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		
Adresse	Rue	1 & 4 avenue de Bois Préau
	Code postal et ville	92 18 15 12 RUEIL MALMAISON
	Pays	FRANCE
N° de téléphone (facultatif)		
N° de télécopie (facultatif)		
Adresse électronique (facultatif)		
<b>7 INVENTEUR (S)</b>		
Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques		
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		
Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)		
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		
Uniquement pour les personnes physiques		
<input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition)		
<input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG <input type="text"/>		
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Alfred ELMALEH Directeur - Propriété Industrielle		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b> 

La présente invention concerne des supports à base de matrice silico-aluminique et de zéolithe, des catalyseurs et les procédés d'hydroconversion les mettant en œuvre.

L'objectif du procédé est essentiellement la production de distillats moyens, c'est-à-dire de coupes à point d'ébullition initial d'au moins 150°C et final allant jusqu'à avant le point d'ébullition initial du résidu, par exemple inférieur à 340°C, ou encore à 370°C.

### Art Antérieur

10 L'hydrocraquage de coupes pétrolières lourdes est un procédé très important du raffinage qui permet de produire, à partir de charges lourdes excédentaires et peu valorisables, des fractions plus légères telles que essences, carburéacteurs et gazoles légers que recherche le raffineur pour adapter sa production à la structure de la demande. Certains procédés d'hydrocraquage permettent d'obtenir également un résidu fortement purifié pouvant fournir d'excellentes bases pour huiles. Par rapport au  
15 craquage catalytique, l'intérêt de l'hydrocraquage catalytique est de fournir des distillats moyens, carburéacteurs et gazoles, de très bonne qualité. Inversement l'essence produite présente un indice d'octane beaucoup plus faible que celle issue du craquage catalytique.

L'hydrocraquage est un procédé qui tire sa flexibilité de trois éléments principaux qui sont, les  
20 conditions opératoires utilisées, les types de catalyseurs employés et le fait que l'hydrocraquage de charges hydrocarbonées peut être réalisé en une ou deux étapes.

Les catalyseurs d'hydrocraquage utilisés dans les procédés d'hydrocraquage sont tous du type bifonctionnel associant une fonction acide à une fonction hydrogénante. La fonction acide est  
25 apportée par des supports dont les surfaces varient généralement de 150 à 800 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et présentant une acidité superficielle, telles que les aluminés halogénés (chlorés ou fluorés notamment), les combinaisons d'oxydes de bore et d'aluminium, les silice-aluminés amorphes et les zéolithes. La fonction hydrogénante est apportée soit par un ou plusieurs métaux du groupe VIII de la classification périodique des éléments, soit par une association d'au moins un métal du groupe VIB de la  
30 classification périodique et au moins un métal du groupe VIII.

L'équilibre entre les deux fonctions acide et hydrogénante est un des paramètres qui régissent l'activité et la sélectivité du catalyseur. Une fonction acide faible et une fonction hydrogénante forte donnent des catalyseurs peu actifs, travaillant à température en général élevée (supérieure ou égale à  
35 390-400 °C), et à vitesse spatiale d'alimentation faible (la VVH exprimée en volume de charge à traiter par unité de volume de catalyseur et par heure est généralement inférieure ou égale à 2), mais dotés



d'une très bonne sélectivité en distillats moyens. Inversement, une fonction acide forte et une fonction hydrogénante faible donnent des catalyseurs actifs, mais présentant de moins bonnes sélectivités en distillats moyens (carburéacteurs et gazoles).

5 Un type de catalyseurs conventionnels d'hydrocraquage est à base de supports amorphes modérément acides, tels les silice-alumines par exemple. Ces systèmes sont utilisés pour produire des distillats moyens de bonne qualité, et éventuellement, des bases huiles. Ces catalyseurs sont par exemple utilisés dans les procédés en deux étapes.

10 Les performances de ces catalyseurs sont étroitement liées à leurs caractéristiques physico-chimiques, et plus particulièrement à leurs caractéristiques texturales. Ainsi et d'une façon générale, la présence de macropores dans les catalyseurs comportant une silice-alumine (tels que ceux décrits par exemple dans le brevet US 5 370 788) est un inconvénient. On entend par macropores des pores dont le diamètre est supérieur à 500 Å.

15 En voulant résoudre ce problème la demanderesse a été conduite d'abord à préparer des matrices de catalyseurs d'hydrocraquage à teneurs réduites en macropores.

Les performances des catalyseurs sont également corrélées à leur structure : amorphe ou cristalline. Les catalyseurs comportant partiellement une zéolithe ou un mélange de zéolithes présentent quant à eux une activité catalytique supérieure à celles des silice-alumines amorphes, mais présentent des sélectivités en produits légers qui sont plus élevées.

20 La demanderesse a mis en évidence et ceci de manière inattendue que l'incorporation dans une matrice, à teneur réduite en macropores, de certaines zéolithes seules ou en mélange a conduit à préparer des catalyseurs ayant des performances catalytiques améliorées dans les procédés d'hydrocraquage par rapport aux catalyseurs de l'art antérieur.

25 Plus précisément, l'invention concerne un catalyseur d'hydrocraquage/hydroconversion, le support utilisé pour préparer ledit catalyseur et le procédé d'hydrocraquage le mettant en œuvre.

### **Description détaillée de l'invention**

#### **Techniques de caractérisation**

30

Dans l'exposé qui suit de l'invention, on entend par surface spécifique, la surface spécifique B.E.T. déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER-EMMETT-TELLER décrite dans le périodique « The Journal of American Society », 60, 309, (1938).

35

Dans l'exposé qui suit de l'invention, on entend par volume mercure des supports et des catalyseurs, le volume mesuré par intrusion au porosimètre à mercure selon la norme ASTM D4284-

83 à une pression maximale de 4000 bar, utilisant une tension de surface de 484 dyne/cm et un angle de contact pour les supports silice-alumine amorphe de 140°. On définit le diamètre moyen mercure comme étant un diamètre tel que tous les pores de taille inférieure à ce diamètre constituent 50% du volume poreux ( $V_{Hg}$ ), dans un intervalle compris entre 36 Å et 1000 Å. Une des raisons pour lesquelles il est préférable d'utiliser le support comme base pour définir la distribution poreuse tient dans le fait que l'angle de contact du mercure varie après imprégnation des métaux et ceci en fonction de la nature et du type de métaux. L'angle de mouillage a été pris égal à 140° en suivant les recommandations de l'ouvrage "Techniques de l'ingénieur, traité analyse et caractérisation, P 1050-5, écrits par Jean Charpin et Bernard Rasneur".

Afin d'obtenir une meilleure précision, la valeur du volume mercure en ml/g donnée dans le texte qui suit correspond à la valeur du volume mercure total en ml/g mesurée sur l'échantillon moins la valeur du volume mercure en ml/g mesurée sur le même échantillon pour une pression correspondant à 30 psi (environ 2 bars). On définit également le diamètre moyen mercure comme étant un diamètre tel que tous les pores de taille inférieure à ce diamètre constituent 50% du volume poreux total mercure.

Afin de mieux caractériser la distribution poreuse, on définit enfin les critères de distribution poreuse suivants en mercure: le volume  $V_1$  correspond au volume contenu dans les pores dont le diamètre est inférieur au diamètre moyen moins 30 Å. Le volume  $V_2$  correspond au volume contenu dans les pores de diamètre supérieur ou égal au diamètre moyen moins 30 Å et inférieur au diamètre moyen plus 30 Å. Le volume  $V_3$  correspond au volume contenu dans les pores de diamètre supérieur ou égal au diamètre moyen plus 30 Å. Le volume  $V_4$  correspond au volume contenu dans les pores dont le diamètre est inférieur au diamètre moyen moins 15 Å. Le volume  $V_5$  correspond au volume contenu dans les pores de diamètre supérieur ou égal au diamètre moyen moins 15 Å et inférieur au diamètre moyen plus 15 Å. Le volume  $V_6$  correspond au volume contenu dans les pores de diamètre supérieur ou égal au diamètre moyen plus 15 Å.

La distribution poreuse mesurée par adsorption d'azote a été déterminée par le modèle Barrett-Joyner-Halenda (BJH). L'isotherme d'adsorption - désorption d'azote selon le modèle BJH est décrit dans le périodique "The Journal of American Society", 73, 373, (1951) écrit par E.P.Barrett, L.G.Joyner et P.P.Halenda. Dans l'exposé qui suit de l'invention, on entend par volume adsorption azote, le volume mesuré pour  $P/P_0 = 0.99$ , pression pour laquelle il est admis que l'azote a rempli tous les pores. On définit le diamètre moyen désorption azote comme étant un diamètre tel que tous les pores inférieurs à ce diamètre constituent 50% du volume poreux ( $V_p$ ) mesuré sur la branche de désorption de l'isotherme azote.

Par surface adsorption, on entend la surface mesurée sur la branche de l'isotherme d'adsorption. On se reportera par exemple à l'article de A. Lecloux "Mémoires Société Royale des Sciences de Liège, 6<sup>ème</sup> série, Tome I, fasc.4, pp.169-209 (1971)".

La teneur en sodium a été mesurée par spectrométrie d'absorption atomique.

La diffraction X est une technique pouvant être utilisée pour caractériser les supports et catalyseurs selon l'invention. Dans l'exposé qui suit, l'analyse des rayons X est réalisée sur poudre avec un diffractomètre Philips PW 1830 opérant en réflexion et équipé d'un monochromateur arrière en utilisant la radiation CoK $\alpha$  ( $\lambda K_{\alpha 1} = 1.7890 \text{ \AA}$ ,  $\lambda K_{\alpha 2} = 1.793 \text{ \AA}$ , rapport d'intensité  $K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2} = 0.5$ ). Pour le diagramme de diffraction X de l'alumine gamma, on se reportera à la base de données ICDD, fiche 10-0425. En particulier, les 2 pics les plus intenses sont situés à une position correspondant à un d compris entre 1,39 et 1,40 Å et un d compris entre 1,97 Å à 2,00 Å. On appelle d la distance inter-réticulaire qui est déduite de la position angulaire en utilisant la relation de Bragg ( $2 d_{(hkl)} \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda$ ). Par alumine gamma, on entend dans la suite du texte entre autres par exemple une alumine comprise dans le groupe composé des aluminés gamma cubique, gamma pseudo-cubique, gamma tétragonale, gamma mal ou peu cristallisée, gamma grande surface, gamma basse surface, gamma issue de grosse boehmite, gamma issue de boehmite cristallisée, gamma issue de boehmite peu ou mal cristallisée, gamma issue d'un mélange de boehmite cristallisée et d'un gel amorphe, gamma issue d'un gel amorphe, gamma en évolution vers delta. Pour les positions des pics de diffraction des aluminés éta, delta et thêta, on peut se référer à l'article de B.C. Lippens, J.J. Steggerda, dans *Physical and Chemical aspects of adsorbents and catalysts*, E.G. Linsen (Ed.), Academic Press, London. 1970, p.171-211.

Pour les supports et catalyseurs selon l'invention, le diagramme de diffraction X met en évidence un pic large caractéristique de la présence de silice amorphe.

Par ailleurs, dans l'ensemble du texte qui suit, le composé d'alumine peut contenir une fraction amorphe difficilement détectable par les techniques de DRX. On sous-entendra donc par la suite que les composés d'alumine utilisés ou décrits dans le texte peuvent contenir une fraction amorphe ou mal cristallisée.

Les supports et catalyseurs selon l'invention ont été analysés par RMN MAS du solide de  $^{27}\text{Al}$  sur un spectromètre de la firme Brüker de type MSL 400, en sonde 4 mm. La vitesse de rotation des échantillons est de l'ordre de 11 kHz. Potentiellement, la RMN de l'aluminium permet de distinguer trois types d'aluminium dont les déplacements chimiques sont reportés ci-après :

Entre 100 et 40 ppm, aluminiums de type tétra-coordinés, notés Al<sub>IV</sub>,

Entre 40 et 20 ppm, aluminiums de type penta-coordinés, notés Al<sub>V</sub>,

Entre 20 et - 100 ppm, aluminiums de type hexa-coordinés, notés Al<sub>VI</sub>.

L'atome d'aluminium est un noyau quadripolaire. Dans certaines conditions d'analyse (champs de radiofréquence faible : 30 kHz, angle d'impulsion faible :  $\pi/2$  et échantillon saturé en eau), la technique de RMN de rotation à l'angle magique (MAS) est une technique quantitative. La décomposition des



spectres RMN MAS permet d'accéder directement à la quantité des différentes espèces. Le spectre est calé en déplacement chimique par rapport à une solution 1M de nitrate d'aluminium. Le signal d'aluminium est à zéro ppm. Nous avons choisi d'intégrer les signaux entre 100 et 20 ppm pour les  $Al_{IV}$  et  $Al_V$ , ce qui correspond à l'aire 1, et entre 20 et -100 ppm pour  $Al_{VI}$ , ce qui correspond à l'aire 2.

5 Dans l'exposé qui suit de l'invention, on entend par proportion des  $Al_{VI}$  octaédriques le rapport suivant: aire 2/ (aire 1 + aire 2).

Une méthode de caractérisation des supports et catalyseurs selon l'invention pouvant être utilisée est la microscopie électronique par transmission (MET). Pour cela on utilise un microscope

10 électronique (du type Jeol 2010 ou Philips Tecnai20F éventuellement avec balayage) équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) pour l'analyse des rayons X (par exemple un Tracor ou un Edax). Le détecteur EDS doit permettre la détection des éléments légers. L'association de ces deux outils, MET et EDS, permet de combiner l'imagerie et l'analyse chimique locale avec une bonne résolution spatiale.

15 Pour ce type d'analyse, les échantillons sont finement broyés à sec dans un mortier ; la poudre est ensuite incluse dans de la résine pour réaliser des coupes ultrafines d'épaisseur 70 nm environ. Ces coupes sont recueillies sur des grilles de Cu recouvertes d'un film de carbone amorphe à trous servant de support. Elles sont ensuite introduites dans le microscope pour observation et analyse sous vide secondaire. En imagerie, on distingue alors aisément les zones d'échantillon des zones de

20 résine. On procède ensuite à un certain nombre d'analyses, 10 au minimum, de préférence comprises entre 15 et 30, sur différentes zones de l'échantillon industriel. La taille du faisceau électronique pour l'analyse des zones (déterminant approximativement la taille des zones analysées) est de 50 nm de diamètre au maximum, de préférence de 20 nm, de manière encore plus préférée 10, 5, 2 ou 1 nm de diamètre. En mode balayé, la zone analysée sera fonction de la taille de la zone balayée et non plus

25 de la taille du faisceau généralement réduit.

Le traitement semi quantitatif des spectres X recueillis à l'aide du spectromètre EDS permet d'obtenir la concentration relative de Al et de Si (en % atomique) et le rapport Si/Al pour chacune des zones analysées. On peut alors calculer la moyenne  $Si/Al_m$  et l'écart type  $\sigma$  de cet ensemble de mesures.

Dans les exemples non limitatifs de l'exposé qui suit de l'invention, la sonde de 50 nm est la sonde

30 utilisée pour caractériser les supports et catalyseurs selon l'invention sauf mention contraire.

Les zéolithes utilisées pour la préparation des catalyseurs d'hydrocraquage sont caractérisées par plusieurs grandeurs comme leur rapport molaire  $SiO_2/Al_2O_3$  de charpente, leur paramètre cristallin, leur répartition poreuse, leur surface spécifique, leur capacité de reprise en ion sodium, ou encore leur

35 capacité d'adsorption de vapeur d'eau.

Le taux de pics et la fraction cristalline sont des paramètres importants à considérer. Les taux de pics et les fractions cristallines sont déterminés par diffraction des rayons X par rapport à une zéolithe de référence, en utilisant une procédure dérivée de la méthode ASTM D3906-97 « Détermination of Relative X-ray Diffraction Intensities of Faujasite-Type-Containing Materials ». On pourra se référer à cette méthode pour les conditions générales d'application de la procédure et, en particulier, pour la préparation des échantillons et des références.

Un diffractogramme est composé des raies caractéristiques de la fraction cristallisée de l'échantillon et d'un fond, provoqué essentiellement par la diffusion de la fraction amorphe ou microcristalline de l'échantillon (un faible signal de diffusion est lié à l'appareillage, air, porte-échantillon, etc.) Le taux de pics d'une zéolithe est le rapport, dans une zone angulaire prédéfinie (typiquement 8 à 40° 2 $\theta$  lorsqu'on utilise le rayonnement K $\alpha$  du cuivre,  $\lambda$  = 0,154 nm), de l'aire des raies de la zéolithe (pics) sur l'aire globale du diffractogramme (pics + fond). Ce rapport pics/(pics + fond) est proportionnel à la quantité de zéolithe cristallisée dans le matériau. Pour estimer la fraction cristalline d'un échantillon de zéolithe Y, on comparera le taux de pics de l'échantillon à celui d'une référence considérée comme 100 % cristallisée (NaY par exemple). Le taux de pics d'une zéolithe NaY parfaitement cristallisée est de l'ordre de 0,55 à 0,60.

La densité de remplissage tassée (DRT) est mesurée, comme cela est décrit dans l'ouvrage "Applied Heterogenous Catalysis" de J.F. Le Page, J. Cosyns, P. Courty, E. Freund, J-P. Franck, Y. Jacquin, B. Juguin, C. Marcilly, G. Martino, J. Miquel, R. Montarnal, A. Sugier, H. Van Landeghem, Technip, Paris, 1987. On remplit un cylindre gradué de dimensions acceptables par additions successives; et entre chaque addition, le catalyseur est tassé en secouant le cylindre jusqu'à atteindre un volume constant. Cette mesure est généralement réalisée sur 1000 cm<sup>3</sup> de catalyseur tassé dans un cylindre dont le ratio hauteur sur diamètre est proche de 5:1. Cette mesure peut être, de manière préférée, réalisée sur des appareils automatisés tel que Autotap® commercialisé par Quantachrome®.

L'acidité de la matrice est mesurée par IR. Les spectres IR sont enregistrés sur un interféromètre Nicolet de type Nexus-670 sous une résolution de 4 cm<sup>-1</sup> avec une apodisation de type Happ-Gensel. L'échantillon (20 mg) est pressé sous la forme d'une pastille auto-supportée et placé dans une cellule d'analyse in-situ (25°C à 550°C, four déporté du faisceau IR, vide secondaire de 10<sup>-6</sup> mbar). Le diamètre de la pastille est de 16 mm.

L'échantillon est prétraité de la façon suivante afin d'éliminer l'eau physisorbée et de déshydroxyler partiellement la surface du catalyseur pour avoir une image représentative de l'acidité du catalyseur en fonctionnement :

montée en température de 25°C à 300°C en 3 heures

palier de 10 heures à 300 °C

descente de température de 300°C à 25°C en 3 heures

La sonde basique (pyridine) est ensuite adsorbée à pression saturante à 25°C puis thermo-désorbée selon les paliers suivants :

- 25°C pendant 2 heures sous vide secondaire
- 100°C 1 heure sous vide secondaire
- 200°C 1 heure sous vide secondaire
- 300°C 1 heure sous vide secondaire

Un spectre est enregistré à 25°C à la fin du prétraitement et à chaque palier de désorption en mode transmission avec un temps d'accumulation de 100 s. Les spectres sont ramenés à iso-masse (donc supposés à iso-épaisseur) (20 mg exactement). Le nombre de sites de Lewis est proportionnel à la surface du pic dont le maximum se situe vers 1450  $\text{cm}^{-1}$ , tout épaulement étant inclus. Le nombre de sites de Bronsted est proportionnel à la surface du pic dont le maximum se situe vers 1545  $\text{cm}^{-1}$ .

Le rapport du nombre de sites de Bronsted /nombre de sites de Lewis est estimé égal au rapport des surfaces de deux pics décrits ci-dessus. On utilise généralement la surface des pics à 25°C. Ce rapport B/L est de manière générale calculé à partir du spectre enregistré à 25°C à la fin du prétraitement.

## Objets de l'invention

Plus précisément, l'invention concerne un catalyseur comprenant au moins un élément hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les éléments du groupe VIB et du groupe VIII de la classification périodique et un support à base d'au moins une zéolithe et à base de matrice silico-aluminique, ladite matrice contenant une quantité supérieure à 5% poids et inférieure ou égale à 95% poids de silice ( $\text{SiO}_2$ ), ledit catalyseur présentant les caractéristiques suivantes :

- un diamètre moyen poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre 20 et 140 Å,
- un volume poreux total, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre 0,1 ml/g et 0,6 ml/g,
- un volume poreux total, mesuré par porosimétrie azote, compris entre 0,1 ml/g et 0,6 ml/g,
- une surface spécifique BET comprise entre 100 et 600  $\text{m}^2/\text{g}$  , de préférence inférieure à 500  $\text{m}^2/\text{g}$ .
- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 140 Å inférieur à 0,1 ml/g ,
- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 160 Å inférieur à 0,1 ml/g,
- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 200 Å inférieur à 0,1 ml/g,

- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 500 Å inférieur à 0,01 ml/g,
  - une densité de remplissage tassée des catalyseurs supérieure à 0.85 g/cm<sup>3</sup>, de manière préférée supérieure à 0.95 g/cm<sup>3</sup>, de manière très préférée supérieure à 1.025 g/cm<sup>3</sup> et de manière encore plus préférée supérieure à 1.1 g/cm<sup>3</sup>.
  - un diagramme de diffraction X qui contient au moins les raies principales caractéristiques d'au moins une des alumines de transition comprises dans le groupe composé par les alumines alpha, rho, chi, eta, gamma, kappa, theta et delta.
- 10 Selon la teneur en zéolithe introduite, le diagramme de diffraction X du catalyseur contient également de manière générale les raies principales caractéristiques de la ou des zéolithes choisies.

Plus précisément, l'invention concerne un support comportant :

- au moins une zéolithe,
  - une matrice non zéolithique à base de silice - alumine contenant une quantité supérieure à 5% poids et inférieure ou égale à 95% poids de silice (SiO<sub>2</sub>),
- ledit support étant caractérisé par :
- un diamètre moyen poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre 20 et 140 Å,
  - un volume poreux total, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre 0,1 ml/g et 0,6 ml/g,
  - un volume poreux total, mesuré par porosimétrie azote, compris entre 0,1 ml/g et 0,6 ml/g,
  - une surface spécifique BET comprise entre 100 et 650 m<sup>2</sup>/g ,
  - un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 140 Å inférieur à 0,1 ml/g ,
  - un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 160 Å inférieur à 0,1 ml/g,
  - un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 200 Å inférieur à 0,1 ml/g,
  - un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 500 Å inférieur à 0.01 ml/g,
  - un diagramme de diffraction X qui contient au moins les raies principales caractéristiques d'au moins une des alumines de transition comprises dans le groupe composé par les alumines rho, khi, eta, gamma, kappa, theta et delta.

La densité de remplissage tassée des supports, après calcination, est supérieure à 0.65 g/cm<sup>3</sup>, de manière préférée supérieure à 0.72 g/cm<sup>3</sup>, et de manière très préférée supérieure à 0.75 g/cm<sup>3</sup> et de manière encore plus préférée supérieure à 0.78 g/cm<sup>3</sup>.

Un catalyseur contenant le support précédent est également compris dans l'invention.

L'invention concerne également un procédé d'hydrocraquage et/ou d'hydroconversion, et un procédé d'hydrotraitement de charges hydrocarbonées utilisant lesdits supports ou catalyseurs.

5

#### Description détaillée de l'invention

#### **Caractéristiques du catalyseur**

10 Le catalyseur selon la présente invention comporte un support comprenant :

- au moins une zéolithe,
- une matrice non zéolithique à base de silice - alumine (c'est-à-dire comprenant silice et alumine) de teneur massique en silice ( $\text{SiO}_2$ ) supérieure à 5% poids et inférieure ou égale à 95% poids, de préférence comprise entre 10 et 80% poids, de manière préférée une teneur en silice supérieure à 20% poids et inférieure à 80% poids et de manière encore plus préférée supérieure à 25% poids et inférieure à 75% poids, la teneur en silice est avantageusement comprise entre 10 et 50 % poids, ladite matrice présentant les caractéristiques suivantes :

15

- de préférence une teneur en impuretés cationiques inférieure à 0,1%poids, de manière préférée inférieure à 0,05% poids et de manière encore plus préférée inférieure à 0,025% poids. On entend par teneur en impuretés cationiques la teneur totale en alcalins.

20

- de préférence une teneur en impuretés anioniques inférieure à 1% poids, de manière préférée inférieure à 0,5% poids et de manière encore plus préférée inférieure à 0,1% poids.

25

La silice-alumine utilisée dans le procédé selon l'invention est de préférence une silice-alumine homogène à l'échelle du micromètre et dans laquelle la teneur en impuretés cationiques (par exemple  $\text{Na}^+$ ) est inférieure à 0,1%poids, de manière préférée inférieure à 0,05% poids et de manière encore plus préférée inférieure à 0,025% poids et la teneur en impuretés anioniques (par exemple  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ) est inférieure à 1% poids, de manière préférée inférieure à 0,5% poids et de manière encore plus préférée inférieure à 0,1% poids.

30

Ainsi tout procédé de synthèse de silice-alumine connu de l'homme du métier conduisant à une silice-alumine homogène à l'échelle du micromètre et dans lequel les impuretés cationiques (par exemple  $\text{Na}^+$ ) peuvent être ramenées à moins de 0,1%, de manière préférée à une teneur inférieure à 0,05% poids et de manière encore plus préférée inférieure à 0,025% poids et dans lequel les impuretés anioniques (par exemple  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ) peuvent être ramenées à moins de 1% et de manière plus préférée à une teneur inférieure à 0,05% poids convient pour préparer les supports objet de l'invention,

35

ledit catalyseur ayant les caractéristiques suivantes :

- un diamètre moyen poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre 20 et 140 Å, de préférence entre 40 et 120 Å et de manière encore plus préférée entre 50 et 100 Å,
- de préférence un rapport entre le volume V2, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre le  $D_{\text{moyen}} - 30$  Å et le  $D_{\text{moyen}} + 30$  Å, sur le volume poreux total également mesuré par porosimétrie au mercure supérieur à 0,6, de préférence supérieur à 0,7 et de manière encore plus préférée supérieur à 0,8.
- de préférence un volume V3 compris dans les pores de diamètres supérieurs à  $D_{\text{moyen}} + 30$  Å, mesuré par porosimétrie au mercure, inférieur à 0,1 ml/g, de manière préférée inférieur à 0,06 ml/g et de manière encore plus préférée inférieur à 0,04 ml/g.
- de préférence un rapport entre le volume V5 compris entre le  $D_{\text{moyen}} - 15$  Å et le  $D_{\text{moyen}} + 15$  Å mesuré par porosimétrie au mercure, et le volume V2 compris entre le  $D_{\text{moyen}} - 30$  Å et le  $D_{\text{moyen}} + 30$  Å, mesuré par porosimétrie au mercure, supérieur à 0,6, de manière préférée supérieur à 0,7 et de manière encore plus préférée supérieur à 0,8.
- de préférence un volume V6 compris dans les pores de diamètres supérieurs à  $D_{\text{moyen}} + 15$  Å, mesuré par porosimétrie au mercure, inférieur à 0,2 ml/g, de manière préférée inférieur à 0,1 ml/g et de manière encore plus préférée inférieur à 0,05 ml/g.
- un volume poreux total, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre 0,1 ml/g et 0,6 ml/g, de manière préférée compris entre 0,20 et 0,50 ml/g et de manière encore plus préférée supérieur à 0,20 ml/g,
- un volume poreux total, mesuré par porosimétrie azote, compris entre 0,1 ml/g et 0,6 ml/g, de préférence compris entre 0,20 et 0,50 ml/g,
- une surface spécifique BET comprise entre 100 et 600 m<sup>2</sup>/g, de préférence comprise entre 150 et 500 m<sup>2</sup>/g,
- de préférence une surface adsorption telle que le rapport entre la surface adsorption et la surface BET soit supérieur à 0,5, de manière préférée supérieur à 0,65 et de manière plus préférée supérieur à 0,8.
- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à 140 Å inférieur à 0,1 ml/g, de préférence inférieur à 0,05 ml/g et de manière encore plus préférée inférieur à 0,03 ml/g.
- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à 160 Å inférieur à 0,1 ml/g de préférence inférieur à 0,05 ml/g et de manière encore plus préférée inférieur à 0,025 ml/g.
- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à 200 Å inférieur à 0,1 ml/g, de préférence inférieur à 0,05 ml/g et de manière encore plus préférée inférieur à 0,025 ml/g.

- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à 500 Å inférieur à 0,01 ml/g.
- 5 - un diagramme de diffraction X qui contient au moins les raies principales caractéristiques d'au moins une des alumines de transition comprises dans le groupe composé par les alumines rho, chi, kappa, eta, gamma, thêta et delta et de manière préférée caractérisé en ce qu'il contient au moins les raies principales caractéristiques d'au moins une des alumines de transition comprises dans le groupe composé par l'alumine gamma, éta, thêta et delta, et de manière plus préférée caractérisé en ce qu'il contient au moins les raies principales caractéristiques de l'alumine gamma et éta, et de manière encore plus préférée caractérisé en ce qu'il contient les pics à un d compris 10 entre 1,39 à 1,40 Å et à un d compris entre 1,97 Å à 2,00 Å ;

le catalyseur comportant en outre :

- 15 - au moins un élément hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les éléments du groupe VIB et du groupe VIII de la classification périodique,
- de préférence une teneur massique en métal(aux) du groupe VIB, sous forme métallique ou sous forme oxyde comprise entre 1 et 50 % en poids, de manière préférée entre 1,5 et 35 %, et de 20 manière encore plus préférée entre 1,5 et 30%,
- de préférence une teneur massique en métaux du groupe VIII, sous forme métallique ou sous forme oxyde comprise entre 0,1 et 30 % en poids, de manière préférée entre 0,2 et 25 % et de 25 manière encore plus préférée entre 0,2 et 20%,
- éventuellement au moins un élément dopant déposé sur le catalyseur et choisi dans le groupe formé par le phosphore, le bore et le silicium. Les teneurs massiques en bore, silicium, phosphore sous forme d'oxydes, sont comprises entre 0,1 et 15%, de préférence entre 0,1 et 10%, et encore plus avantageusement entre 0,1 et 5% poids. On entend par élément dopant un élément introduit 30 après la préparation du support silico-aluminique décrit précédemment,
- éventuellement au moins un élément du groupe VIIB (manganèse par exemple et de préférence), et une teneur pondérale comprise entre 0 et 20%, de préférence entre 0 et 10 % du composé sous forme oxyde ou métal,

- éventuellement au moins un élément du groupe VB (niobium par exemple et de préférence), et une teneur pondérale comprise entre 0 et 40%, de préférence entre 0 et 20% du composé sous forme oxyde ou métal.

5 La densité de remplissage tassée des catalyseurs est supérieure à  $0.85 \text{ g/cm}^3$ , de manière préférée supérieure à  $0.95 \text{ g/cm}^3$ , de manière très préférée supérieure à  $1.025 \text{ g/cm}^3$  et de manière encore plus préférée supérieure à  $1.1 \text{ g/cm}^3$ .

10 Les spectres RMN MAS du solide de  $^{27}\text{Al}$  de la matrice silico-aluminique montrent deux massifs de pics distincts. Un premier type d'aluminium dont le maximum résonne vers 10 ppm s'étend entre -100 et 20 ppm. La position du maximum suggère que ces espèces sont essentiellement de type  $\text{Al}_{\text{VI}}$  (octaédrique). Un deuxième type d'aluminium minoritaire dont le maximum résonne vers 60 ppm s'étend entre 20 et 110 ppm. Ce massif peut être décomposé en au moins deux espèces. L'espèce prédominante de ce massif correspondrait aux atomes d' $\text{Al}_{\text{IV}}$  (tétraédrique). Pour les  
15 matrices telles que définies dans la présente invention, avantageusement, la proportion des  $\text{Al}_{\text{VI}}$  octaédriques est supérieure à 50%, de manière préférée supérieure à 60%, et de manière encore plus préférée supérieure à 70%.

Dans un mode de réalisation de l'invention, le catalyseur contient une matrice comprenant au  
20 moins deux zones silico-aluminiques, les dites zones ayant des rapports Si/Al inférieurs ou supérieurs au rapport Si/Al global déterminé par fluorescence X. Ainsi une matrice ayant un rapport Si/Al égal à 0,5 comprend par exemple deux zones silico-aluminiques, l'une des zones a un rapport Si/Al déterminé par MET inférieur à 0,5 et l'autre zone a un rapport Si/Al déterminé par MET compris entre 0,5 et 2,5.

25 Dans un autre mode de réalisation de l'invention, le catalyseur contient une matrice comprenant une seule zone silico-aluminique, ladite zone ayant un rapport Si/Al égal au rapport Si/Al global déterminé par fluorescence X et inférieur à 2,3.

30 La teneur pondérale totale en zéolithe dans le catalyseur est généralement comprise entre 0.1% et 30%, avantageusement entre 0.2% et 25%, de préférence entre 0.3% et 20%, de manière très préférée entre 0.5% et 20% et de manière encore plus préférée entre 1% et 10%.

Selon la teneur en zéolithe introduite, le diagramme de diffraction X du catalyseur contient également de manière générale les raies principales caractéristiques de la ou des zéolithes choisies.



Selon un mode de réalisation préférée de l'invention la zéolithe est choisie dans le groupe des FAU et/ou dans le groupe formé par la zéolithe Y et les zéolithes Y ayant subi un traitement secondaire telles que notamment : USY, VUSY, SDUSY, HMUSY, DAY.

- 5 La zéolithe Y utilisée dans les catalyseurs selon l'invention est au moins en partie sous forme hydrogène ou acide ( $H^+$ ) ou ammonium ( $NH_4^+$ ) ou cationique, ledit cation étant choisi dans le groupe formé par les groupes IA, IB, IIA, IIB, IIIA, IIIB (y compris les terres rares), Sn, Pb et Si, elle est de préférence au moins en partie sous forme  $H^+$  ou elle peut aussi être utilisée au moins en partie sous forme cationique (telle que définie ci-dessus).

10

Selon un autre mode de réalisation préférée de l'invention, la zéolithe est une zéolithe choisie dans le groupe formé par les zéolithes ZBM-30, ZSM-48, EU-2 et EU-11, de préférence la zéolithe ZBM-30, utilisée seule ou en mélange avec d'autres zéolithes.

15

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, la zéolithe est une zéolithe choisie dans le groupe formé par les zéolithes Mordénite, Bêta, NU-87, EU-1, de préférence la zéolithe MOR, utilisée seule ou en mélange avec d'autres zéolithes.

20

Le catalyseur selon l'invention présente une meilleure activité sans perte de sélectivité en distillats moyens. Sans vouloir être lié par une quelconque théorie, il semble que cette activité particulièrement élevée sans perte notable de la sélectivité des catalyseurs de la présente invention soit à l'effet de synergie entre la zéolithe et la matrice silico-aluminique.

25

### **Caractéristiques du support**

30

- Le catalyseur ainsi obtenu est préparé, par toute technique connue de l'homme du métier, à partir d'un support qui contient au moins une zéolithe et qui contient une matrice silico-aluminique dans laquelle la teneur massique en silice ( $SiO_2$ ) est supérieure à 5% poids et inférieure ou égale à 95% poids de silice ( $SiO_2$ )

ledit support présentant les caractéristiques suivantes :

35

- le diamètre moyen poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, est compris entre 20 et 140 Å, de préférence entre 40 et 120 Å et de manière encore plus préférée entre 50 et 100 Å,
- de préférence le rapport entre le volume  $V_2$ , mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre le  $D_{moyen} - 30$  Å et le  $D_{moyen} + 30$  Å sur le volume poreux total également mesuré par porosimétrie

au mercure, est supérieur à 0,6, de manière plus préférée supérieur à 0,7 et de manière encore plus préférée supérieur à 0,8.

- de préférence le volume V3 compris dans les pores de diamètres supérieurs à  $D_{\text{moyen}} + 30 \text{ \AA}$ , mesuré par porosimétrie au mercure, est inférieur à 0,1 ml/g, de manière préférée inférieur à 0,06 ml/g et de manière encore plus préférée inférieur à 0,04 ml/g.
- de préférence le rapport entre le volume V5, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre le  $D_{\text{moyen}} - 15 \text{ \AA}$  et le  $D_{\text{moyen}} + 15 \text{ \AA}$  sur le volume V2, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre le  $D_{\text{moyen}} - 30 \text{ \AA}$  et le  $D_{\text{moyen}} + 30 \text{ \AA}$  est supérieur à 0,6, de manière plus préférée supérieur à 0,7 et de manière encore plus préférée supérieur à 0,8.
- de préférence le volume V6, compris dans les pores de diamètres supérieurs à  $D_{\text{moyen}} + 15 \text{ \AA}$  et mesuré par porosimétrie au mercure est inférieur à 0,2 ml/g, de manière préférée inférieur à 0,1 ml/g et de manière encore plus préférée inférieur à 0,05 ml/g.
- le volume poreux total, mesuré par porosimétrie au mercure, est compris entre 0,1 ml/g et 0,6 ml/g, de manière préférée compris entre 0,20 et 0,50 ml/g et de manière encore plus préférée supérieur à 0,20 ml/g,
- le volume poreux total, mesuré par adsorption d'azote, est compris entre 0,1 ml/g et 0,6 ml/g, de préférence compris entre 0,20 et 0,50 ml/g,
- la surface spécifique BET est comprise entre 100 et 650  $\text{m}^2/\text{g}$ , de préférence comprise entre 150 et 600  $\text{m}^2/\text{g}$ ,
- de préférence la surface adsorption est telle que le rapport entre la surface adsorption et la surface BET soit supérieur à 0,5, de manière plus préférée supérieur à 0,65 et de manière encore plus préférée supérieur à 0,8.
- le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à 140  $\text{\AA}$  est inférieur à 0,1 ml/g, de préférence inférieur à 0,05 ml/g et de manière encore plus préférée inférieur à 0,03 ml/g.
- le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à 160  $\text{\AA}$  est inférieur à 0,1 ml/g de préférence inférieur à 0,05 ml/g et de manière encore plus préférée inférieur à 0,025 ml/g.
- le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à 200  $\text{\AA}$  est inférieur à 0,1 ml/g, de préférence inférieur à 0,05 ml/g et de manière encore plus préférée inférieur à 0,025 ml/g.
- le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 500  $\text{\AA}$  est inférieur à 0,01 ml/g.
- le diagramme de diffraction X contient au moins les raies principales caractéristiques d'au moins une des alumines de transition comprise dans le groupe composé par les alumines alpha, rho, chi, kappa, eta, gamma, theta et delta, de manière préférée caractérisé en ce qu'il contient au moins

les raies principales caractéristiques d'au moins une des alumines de transition comprises dans le groupe composé par l'alumine gamma, éta, thêta et delta, de manière plus préférée caractérisé en ce qu'il contient au moins les raies principales caractéristiques de l'alumine gamma et éta et de manière encore plus préférée caractérisé en ce qu'il contient les pics à un d compris entre 1,39 à 1,40 Å et à un d compris entre 1,97 Å à 2,00 Å .

Selon la teneur en zéolithe introduite, le diagramme de diffraction X du support contient également de manière générale les raies principales caractéristiques de la ou des zéolithes choisies.

Selon un mode de réalisation préférée de l'invention la zéolithe est choisie dans le groupe des FAU et/ou dans le groupe formé par la zéolithe Y et les zéolithes Y ayant subi un traitement secondaire telles que notamment : USY, VUSY, SDUSY, HMUSY, DAY.

La zéolithe Y utilisée dans les catalyseurs selon l'invention est au moins en partie sous forme hydrogène ou acide ( $H^+$ ) ou ammonium ( $NH_4^+$ ) ou cationique, ledit cation étant choisi dans le groupe formé par les groupes IA, IB, IIA, IIB, IIIA, IIIB (y compris les terres rares), Sn, Pb et Si, elle est de préférence au moins en partie sous forme  $H^+$  ou elle peut aussi être utilisée au moins en partie sous forme cationique (telle que définie ci-dessus).

Selon un autre mode de réalisation préférée de l'invention, la zéolithe est une zéolithe choisie dans le groupe formé par les zéolithes ZBM-30, ZSM-48, EU-2 et EU-11, de préférence la zéolithe ZBM-30, utilisée seule ou en mélange avec d'autres zéolithes.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, la zéolithe est une zéolithe choisie dans le groupe formé par les zéolithes Mordénite, Bêta, NU-87, EU-1, de préférence la zéolithe MOR, utilisée seule ou en mélange avec d'autres zéolithes.

La matrice silico-aluminique utilisée dans le support selon l'invention présente les caractéristiques suivantes :

- la teneur massique en silice ( $SiO_2$ ) est supérieure à 5% poids et inférieure ou égale à 95% poids de silice ( $SiO_2$ ), de préférence comprise entre 10 et 80% poids, de manière préférée une teneur en silice supérieure à 20% poids et inférieure à 80% poids et de manière encore plus préférée supérieure à 25% poids et inférieure à 75% poids, la teneur en silice est avantageusement comprise entre 10 et 50 % poids,

- de préférence la teneur en impuretés cationiques est inférieure à 0,1% poids, de manière préférée inférieure à 0,05% poids et de manière encore plus préférée inférieure à 0,025% poids. On entend par teneur en impuretés cationiques la teneur totale en alcalins.
- 5 - de préférence la teneur en impuretés anioniques est inférieure à 1% poids, de manière préférée inférieure à 0,5% poids et de manière encore plus préférée inférieure à 0,1% poids
- le diamètre moyen poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, est compris entre 20 et 140 Å, de préférence entre 40 et 120 Å et de manière encore plus préférée entre 50 et 100 Å,
- 10 - de préférence le rapport entre le volume V2, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre le  $D_{\text{moyen}} - 30$  Å et le  $D_{\text{moyen}} + 30$  Å sur le volume poreux total également mesuré par porosimétrie au mercure, est supérieur à 0,6, de manière plus préférée supérieur à 0,7 et de manière encore plus préférée supérieur à 0,8.
- de préférence le volume V3 compris dans les pores de diamètres supérieurs à  $D_{\text{moyen}} + 30$  Å, mesuré par porosimétrie au mercure, est inférieur à 0,1 ml/g, de manière préférée inférieur à 0,06 ml/g et de manière encore plus préférée inférieur à 0,04 ml/g.
- 15 - de préférence le rapport entre le volume V5, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre le  $D_{\text{moyen}} - 15$  Å et le  $D_{\text{moyen}} + 15$  Å sur le volume V2, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre le  $D_{\text{moyen}} - 30$  Å et le  $D_{\text{moyen}} + 30$  Å est supérieur à 0,6, de manière plus préférée supérieur à 0,7 et de manière encore plus préférée supérieur à 0,8.
- 20 - de préférence le volume V6, compris dans les pores de diamètres supérieurs à  $D_{\text{moyen}} + 15$  Å et mesuré par porosimétrie au mercure est inférieur à 0,2 ml/g, de manière préférée inférieur à 0,1 ml/g et de manière encore plus préférée inférieur à 0,05 ml/g.
- le volume poreux total, mesuré par porosimétrie au mercure, est compris entre 0,1 ml/g et 0,6 ml/g, de manière préférée compris entre 0,20 et 0,50 ml/g et de manière encore plus préférée supérieur à 0,20 ml/g,
- 25 - le volume poreux total, mesuré par adsorption d'azote, est compris entre 0,1 ml/g et 0,6 ml/g, de préférence compris entre 0,20 et 0,50 ml/g,
- la surface spécifique BET est comprise entre 100 et 550 m<sup>2</sup>/g, de préférence comprise entre 150 et 500 m<sup>2</sup>/g,
- 30 - de préférence la surface adsorption est telle que le rapport entre la surface adsorption et la surface BET soit supérieur à 0,5, de manière plus préférée supérieur à 0,65 et de manière encore plus préférée supérieur à 0,8.
- le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à 140 Å est inférieur à 0,1 ml/g, de préférence inférieur à 0,05 ml/g et de manière encore plus préférée inférieur à 0,03 ml/g.
- 35

- le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à 160 Å est inférieur à 0,1 ml/g de préférence inférieur à 0,05 ml/g et de manière encore plus préférée inférieur à 0,025 ml/g.
- le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à 200 Å est inférieur à 0,1 ml/g, de préférence inférieur à 0,05 ml/g et de manière encore plus préférée inférieur à 0,025 ml/g .
- le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 500 Å est inférieur à 0,01 ml/g.
- le diagramme de diffraction X contient au moins les raies principales caractéristiques d'au moins une des alumines de transition comprise dans le groupe composé par les alumines alpha, rho, chi, kappa, éta, gamma, thêta et delta, de manière préférée caractérisé en ce qu'il contient au moins les raies principales caractéristiques d'au moins une des alumines de transition comprises dans le groupe composé par l'alumine gamma, éta, thêta et delta, de manière plus préférée caractérisé en ce qu'il contient au moins les raies principales caractéristiques de l'alumine gamma et éta et de manière encore plus préférée caractérisé en ce qu'il contient les pics à un d compris entre 1,39 à 1,40 Å et à un d compris entre 1,97 Å à 2,00 Å .

Les spectres RMN MAS du solide de  $^{27}\text{Al}$  de la matrice montrent deux massifs de pics distincts. Un premier type d'aluminium dont le maximum résonne vers 10 ppm s'étend entre -100 et 20 ppm. La position du maximum suggère que ces espèces sont essentiellement de type  $\text{Al}_{\text{VI}}$  (octaédrique). Un deuxième type d'aluminium minoritaire dont le maximum résonne vers 60 ppm s'étend entre 20 et 110 ppm. Ce massif peut être décomposé en au moins deux espèces. L'espèce prédominante de ce massif correspondraient aux atomes d' $\text{Al}_{\text{IV}}$  (tétraédrique). Pour les supports et catalyseurs de la présente invention, avantageusement la proportion des  $\text{Al}_{\text{VI}}$  octaédriques dans la matrice est supérieure à 50%, de manière préférée supérieure à 60%, et de manière encore plus préférée supérieure à 70%.

Dans un mode de réalisation de l'invention, la matrice comprend au moins deux zones silico-aluminiques ayant des rapports Si/Al inférieurs ou supérieurs au rapport Si/Al global déterminé par fluorescence X. Une matrice selon la présente invention ayant un rapport Si/Al global égal à 0,5 comprend par exemple deux zones silico-aluminiques, l'une des zones a un rapport Si/Al déterminé par MET inférieur à 0,5 et l'autre zone a un rapport Si/Al déterminé par MET compris entre 0,5 et 2,5.

Dans un autre mode de réalisation de l'invention, la matrice comprend une seule zone silico-aluminique ayant un rapport Si/Al égal au rapport Si/Al global déterminé par fluorescence X et inférieur à 2,3.

L'acidité de la matrice selon l'invention peut être de manière avantageuse, sans que cela ne restreigne la portée de l'invention, par suivi IR de la thermo-désorption de la pyridine. Généralement, le rapport B/L, tel que décrit ci-dessus, de la matrice selon l'invention est compris entre 0.05 et 1, de manière préférée entre 0.05 et 0.7, de manière très préférée entre 0.06 et 0.3 et de manière encore plus préférée entre 0.075 et 0.15.

### Méthodes de préparation

#### 10      Matrice

Le demandeur a découvert que les supports zéolithiques à base de matrices silico-aluminiques obtenues à partir d'un mélange à quelque étape que ce soit d'un composé d'alumine partiellement soluble en milieu acide avec un composé de silice totalement soluble ou avec une combinaison totalement soluble d'alumine et de silice hydratées, mise en forme suivie d'un traitement hydrothermal ou thermique afin de l'homogénéiser à l'échelle micrométrique, voire à l'échelle nanométrique permettaient d'obtenir un catalyseur particulièrement actif dans les procédés d'hydrocraquage. Par partiellement soluble en milieu acide, le demandeur entend que la mise en contact du composé d'alumine avant toute addition du composé de silice totalement soluble ou de la combinaison avec une solution acide par exemple d'acide nitrique ou d'acide sulfurique provoque leur dissolution partielle.

#### Sources de silice

Les composés de silice utilisés selon l'invention peuvent avoir été choisis dans le groupe formé par l'acide silicique, les sols d'acide silicique, les silicates alcalins hydrosolubles, les sels cationiques de silicium, par exemple le métasilicate de sodium hydraté, le Ludox® sous forme ammoniacale ou sous forme alcaline, les silicates d'ammonium quaternaire. Le sol de silice peut être préparé selon l'une des méthodes connues de l'homme de l'art. De manière préférée, une solution d'acide orthosilicique décationisée est préparée à partir d'un silicate alcalin hydrosoluble par échange ionique sur une résine.

#### Sources de silice-alumines totalement solubles

Les silice-alumines hydratées totalement solubles utilisées selon l'invention peuvent être préparées par coprécipitation vraie en conditions opératoires stationnaires maîtrisées (pH, concentration, température, temps de séjour moyen) par réaction d'une solution basique contenant le silicium, par exemple sous forme de silicate de sodium, optionnellement de l'aluminium par exemple sous forme d'aluminate de sodium avec une solution acide contenant au moins un sel d'aluminium par exemple

le sulfate d'aluminium. Au moins un carbonate ou encore du  $\text{CO}_2$  peut éventuellement être rajouté au milieu réactionnel.

Par coprécipitation vraie, le demandeur entend un procédé par lequel au moins un composé d'aluminium totalement soluble en milieu basique ou acide comme décrit ci-après, au moins un composé de silicium comme décrit ci-après sont mis en contact, simultanément ou séquentiellement, en présence d'au moins un composé précipitant et/ou coprécipitant de façon à obtenir une phase mixte essentiellement constituée de silice-alumine hydratée laquelle est éventuellement homogénéisée par agitation intense, cisaillement, broyage colloïdal ou encore par combinaison de ces opérations unitaires. Par exemple, ces silices-alumines hydratées peuvent avoir été préparées selon les enseignements des brevets américains US 2 908 635; US 3 423 332, US 3 433 747, US 3 451 947, US 3 629 152, US 3 650 988.

La dissolution totale du composé de silice ou de la combinaison a été évaluée de manière approchée selon la méthode suivante. Une quantité fixée (15 g) du composé de silice ou de la combinaison hydratée est introduite dans un milieu de pH préétabli. De manière préférée, la concentration de solide rapporté par litre de suspension est 0,2 mole par litre. Le pH de la solution de dispersion est au moins de 12 et il peut être obtenu par utilisation d'une source alcaline. De manière préférée, il est intéressant d'utiliser NaOH. Le mélange est ensuite agité mécaniquement par un agitateur à turbine de type défloculeuse pendant 30 minutes à 800 t/min. Une fois, l'agitation terminée, le mélange est centrifugé 10 minutes à 3000 t/min. Le gâteau est séparé du liquide surnageant. La solution a été filtré sur un filtre de porosité 4 de diamètre 19 cm. On procède ensuite au séchage puis à la calcination à  $1000^\circ\text{C}$  des 2 fractions. Puis, on définit un rapport R égal en divisant la masse décantée par la masse de solide en suspension. Par totalement soluble, on entend un rapport R au moins supérieur à 0,9.

#### 25 Sources d'alumine

Les composés d'alumine utilisés selon l'invention sont partiellement solubles en milieu acide. Ils sont choisis tout ou en partie dans le groupe des composés d'alumine de formule générale  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . On peut en particulier utiliser des composés hydratés d'alumine tels que : l'hydrargillite, la gibbsite, la bayerite, la boehmite, la pseudo-boehmite et les gels d'alumine amorphe ou essentiellement amorphe. On peut également mettre en œuvre les formes déshydratées de ces composés qui sont constitués d'alumines de transition et qui comportent au moins une des phases prises dans le groupe : rho, chi, eta, gamma, kappa, theta, et delta, qui se différencient essentiellement par l'organisation de leur structure cristalline. L'alumine alpha appelée communément corindon peut être incorporée dans une faible proportion dans le support selon l'invention.

35 Cette propriété de dissolution partielle est une propriété recherchée de l'invention, elle s'applique aux poudres d'alumine hydratées, aux poudres atomisées d'alumine hydratées, aux

dispersions ou suspensions d'alumine hydratées ou à l'une quelconque de leur combinaison, avant une quelconque addition d'un composé contenant tout ou en partie du silicium.

La dissolution partielle du composé d'alumine a été évaluée de manière approchée selon la méthode suivante. Une quantité précise du composé d'alumine en poudre ou en suspension est introduite dans un milieu de pH préétabli. Le mélange est ensuite agité mécaniquement. Une fois, l'agitation terminée, le mélange est laissé sans agitation durant 24 heures. De manière préférée, la concentration de solide en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  rapportée par litre de suspension est 0,5 mole par litre. Le pH de la solution de dispersion est de 2 et est obtenu soit par utilisation de  $\text{HNO}_3$ , soit de  $\text{HCl}$ , soit de  $\text{HClO}_4$ . De manière préférée, il est intéressant d'utiliser  $\text{HNO}_3$ . La répartition des fractions sédimentées et dissoutes a été suivie par dosage de l'aluminium par absorption UV. Les surnageants ont été ultrafiltrés (membrane de polyethersulfones, Millipore NMWL : 30 000) et digérés dans de l'acide concentré. La quantité d'aluminium dans le surnageant correspond au composé d'alumine non sédimentée et à l'aluminium dissous et la fraction ultrafiltrée à l'aluminium dissous uniquement. La quantité de particules sédimentées est déduite de la concentration théorique en aluminium dans la dispersion (en considérant que tout le solide introduit est dispersé) et des quantités de boehmite réellement dispersées et d'aluminium en solution.

Les précurseurs d'alumine utilisés selon la présente invention se distinguent donc de ceux utilisés dans le cas des co-précipitations vraies, qui sont entièrement solubles en milieu acide : sels cationiques d'alumine, par exemple le nitrate d'aluminium. Les méthodes faisant partie de l'invention se distinguent des co-précipitations vraies car l'un des éléments, en l'occurrence le composé d'aluminium, est partiellement soluble.

Pour mettre en œuvre l'alumine, tout composé d'alumine de formule générale  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  peut être utilisé. Sa surface spécifique est comprise entre 150 et 600  $\text{m}^2/\text{g}$ . On peut en particulier utiliser des composés hydratés d'alumine tels que : l'hydrargillite, la gibbsite, la bayerite, la boehmite, la pseudo-boehmite et les gels d'alumine amorphe ou essentiellement amorphe. On peut également mettre en œuvre les formes déshydratées de ces composés qui sont constitués d'alumines de transition et qui comportent au moins une des phases prises dans le groupe : rho, chi, eta, gamma, kappa, theta, delta et alpha, qui se différencient essentiellement par l'organisation de leur structure cristalline. Lors de traitements thermiques, ces différentes formes sont susceptibles d'évolution entre elles, selon une filiation complexe qui dépend des conditions opératoires du traitement. On peut également utiliser dans des proportions mesurées l'alumine alpha appelée communément corindon.

L'hydrate d'aluminium  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  utilisé de manière plus préférentielle est la boehmite, la pseudo-boehmite et les gels d'alumine amorphe ou essentiellement amorphe. Un mélange de ces produits sous quelque combinaison que ce soit peut être également utilisé.



La boehmite est généralement décrite comme un monohydrate d'aluminium de formule  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  qui englobe en réalité un large continuum de matériaux de degré d'hydratation et d'organisation variables avec des frontières plus ou moins bien définies : la boehmite gélatineuse la plus hydratée, avec  $n$  pouvant être supérieur à 2, la pseudo-boehmite ou la boehmite micro-cristalline avec  $n$  compris entre 1 et 2, puis la boehmite cristalline et enfin la boehmite bien cristallisée en gros cristaux avec  $n$  voisin de 1. La morphologie du monohydrate d'aluminium peut varier dans de larges limites entre ces deux formes extrêmes aciculaire ou prismatique. Tout un ensemble de forme variables peut être utilisé entre ces deux formes : chaîne, bateaux, plaquettes entrelacées.

La préparation et/ou la mise en forme de l'hydrate d'aluminium peuvent ainsi constituer la première étape de la préparation de ces catalyseurs. De nombreux brevets relatent la préparation et/ou la mise en forme de supports à base d'alumine de transition issues de monohydrate d'aluminium: US 3 520 654 ; US 3 630 670 ; US 3 864 461 ; US 4 154 812 ; US 4 313 923 ; DE 3243193 ; US 4 371 513.

Des hydrates d'aluminium relativement purs peuvent être utilisés sous forme de poudre, amorphes ou cristallisés ou cristallisés contenant une partie amorphe. L'hydrate d'aluminium peut également être introduit sous forme de suspensions ou dispersions aqueuses. Les suspensions ou dispersions aqueuses d'hydrate d'aluminium mise en œuvre selon l'invention peuvent être gélifiables ou coagulables. Les dispersions ou suspensions aqueuses peuvent également être obtenues ainsi qu'il est bien connu de l'homme de l'art par peptisation dans l'eau ou l'eau acidulée d'hydrates d'aluminium.

La dispersion d'hydrate d'aluminium peut être réalisée par tout procédé connu de l'homme de l'art: dans un réacteur en batch, un mélangeur en continu, un malaxeur, un broyeur colloïdal. Un tel mélange peut être également réalisé dans un réacteur à écoulement piston et, notamment dans un mélangeur statique. On peut citer les réacteurs Lightnin.

En outre, on peut également mettre en œuvre comme source d'alumine une alumine ayant été soumise au préalable à un traitement susceptible d'améliorer son degré de dispersion. A titre d'exemple, on pourra améliorer la dispersion de la source d'alumine par un traitement d'homogénéisation préliminaire. Par homogénéisation, on peut utiliser au moins un des traitements d'homogénéisation décrit dans le texte qui suit.

Les dispersions ou suspensions aqueuses d'alumine que l'on peut mettre en œuvre sont notamment les suspensions ou dispersions aqueuses de boehmites fines ou ultra-fines qui sont composés de particules ayant des dimensions dans le domaine colloïdal.

Les boehmites fines ou ultra-fines mises en œuvre selon la présente invention peuvent notamment avoir été obtenues selon le brevet français FR - 1 261 182 et FR - 1 381 282 ou dans la demande de brevet européen EP 15 196.



On peut mettre en œuvre également les suspensions ou dispersions aqueuses obtenues à partir de pseudo-boehmite, de gels d'alumine amorphe, de gels d'hydroxyde d'aluminium ou d'hydrargillite ultra-fine.

Le monohydrate d'aluminium peut être acheté parmi une variété de sources commerciales d'alumine telle que notamment les PURAL®, CATAPAL®, DISPERAL®, DISPAL® commercialisée par la société SASOL ou encore HIQ® commercialisée par ALCOA, ou selon les méthodes connues de l'homme de l'art : elle peut être préparée par déshydratation partielle de trihydrate d'aluminium par des méthodes conventionnelles ou elle peut être préparée par précipitation. Lorsque ces alumines se présentent sous forme d'un gel, elles sont peptisées par l'eau ou une solution acidulée. Dans la précipitation, la source acide peut-être par exemple choisie parmi au moins un des composés suivants : le chlorure d'aluminium, le sulfate d'aluminium, le nitrate d'aluminium. La source basique d'aluminium peut être choisie parmi les sels basiques d'aluminium tels que l'aluminate de sodium et l'aluminate de potassium.

Comme agents précipitants, l'hydroxyde de sodium, le carbonate de sodium, la potasse et l'ammoniaque peuvent être utilisés. Les agents précipitants sont choisis de telle manière que la source d'alumine selon la présente invention et ces agents soient précipités ensemble.

Selon la nature acide ou basique du composé de départ à base d'aluminium, on précipite l'hydrate d'aluminium à l'aide d'une base ou d'un acide choisi, par exemple parmi l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, la soude ou un composé basique ou acide de l'aluminium tel que cités ci-dessus. Les deux réactifs peuvent être le sulfate d'aluminium et l'aluminate de soude. Pour un exemple de préparation de alpha-monohydrate d'aluminium utilisant le sulfate d'aluminium et l'aluminate de soude, on peut se référer notamment au brevet US 4 154 812.

La pseudo-boehmite peut notamment avoir été préparée selon le procédé décrit dans le brevet américain US 3 630 670 par réaction d'une solution d'aluminate alcalin avec une solution d'un acide minéral. La pseudo-boehmite peut notamment avoir été préparée selon le procédé décrit dans le brevet américain US 3 630 670 par réaction d'une solution d'aluminate alcalin avec une solution d'un acide minéral. Elle peut également avoir été préparée tel que décrit dans le brevet français FR 1 357 830.

Les gels d'alumine amorphe peuvent notamment avoir été préparés selon les procédés décrits dans l'article "Alcoa paper n°19 (1972) pages 9 à 12" et notamment par réaction d'aluminate d'acide ou d'un sel d'aluminium ou par hydrolyse d'alcoolates d'aluminium ou par hydrolyse de sels basiques d'aluminium.

Les gels d'hydroxyde d'aluminium peuvent notamment être ceux qui ont été préparés selon les procédés décrits dans les brevets américains US 3 268 295 et US 3 245 919.

Les gels d'hydroxyde d'aluminium peuvent notamment être ceux préparés selon les procédés décrits dans le brevet WO 00/01617, par mélange d'une source acide d'aluminium et d'une base ou d'une source basique d'aluminium et d'un acide de manière à précipiter un monohydrate d'alumine, les étapes suivantes étant :

- 5            2. mûrissement  
             3. filtration  
             4. lavage, et  
             5. séchage,  
procédés caractérisés en ce que le mélange de l'étape une est réalisé sans rétromélange.

10

L'hydrargilite ultra-fine peut notamment avoir été préparée selon le procédé décrit dans le brevet US 1 371 808, par évolution à une température comprise entre la température ambiante et 60°C de gels d'alumine sous forme de gâteau et contenant par rapport à l'alumine compté en molécules d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,1 ions acides monovalents.

15

On peut également mettre en œuvre les suspensions ou dispersions aqueuses de boehmite ou de pseudo-boehmite ultra-pures préparées selon un procédé dans lequel on effectue la réaction d'un aluminat alcalin avec de l'anhydride carbonique pour former un précipité d'hydroxycarbonate d'aluminium amorphe, on sépare le précipité obtenu par filtration puis on lave celui-ci (le procédé est notamment décrit dans le brevet américain US 3 268 295).

20

Ensuite,

a) dans une première étape, on mélange le précipité lavé d'hydroxycarbonate d'aluminium amorphe avec une solution acide, d'une base ou d'un sel ou de leurs mélanges; ce mélange est effectué en versant la solution sur l'hydroxycarbonate, le pH du milieu ainsi constitué étant inférieur à 11,

25

b) dans une deuxième étape, on chauffe le milieu réactionnel ainsi constitué à une température inférieure à 90°C pendant un temps d'au moins 5 minutes

c) dans une troisième étape, on chauffe le milieu résultant de la deuxième étape à une température comprise entre 90°C et 250°C.

30

Les dispersions ou suspensions de boehmite et pseudo-boehmite obtenus selon ce procédé présentent une teneur en alcalins inférieure à 0,005% exprimée sous forme de rapport pondéral oxyde du métal alcalin /  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

35

Lorsqu'on désire fabriquer des supports de catalyseurs très purs, on utilise de préférence des suspensions ou dispersions de boehmites ou de pseudo-boehmites ultra-pures qui ont été obtenues selon le procédé qui a été décrit ci-dessus, ou les gels d'hydroxyde d'aluminium qui ont été préparés à

partir de l'hydrolyse des alcoolates d'aluminium selon un procédé du type décrit dans le brevet américain US 2 892 858.

On décrit sommairement le procédé de fabrication qui conduit à de tels gels d'hydroxyde d'aluminium de type boehmite obtenue comme sous-produit dans la fabrication de l'alcool par hydrolyse d'un alcoolate ou alcoxyde d'aluminium (synthèse de Ziegler). Les réactions de synthèse d'alcools Ziegler sont décrites notamment dans le brevet américain US 2 892 858. Selon ce procédé, on prépare tout d'abord le triéthylaluminium à partir d'aluminium, d'hydrogène et d'éthylène, la réaction étant réalisée en deux étapes avec recyclage partiel du triéthylaluminium.

On ajoute de l'éthylène dans l'étape de polymérisation et on oxyde ensuite le produit obtenu en alcoolate d'aluminium, les alcools étant obtenus par hydrolyse.

Les gels d'hydroxyde d'aluminium peuvent également être ceux qui ont été préparés selon les procédés décrits dans les brevets américains US 4 676 928-A et US 6 030 599.

L'alumine hydratée obtenue comme sous-produit de la réaction de Ziegler est notamment décrite dans un bulletin de la société CONOCO du 19 janvier 1971.

La dimension des particules d'alumine constituant la source d'alumine peut varier dans de larges limites. Elle est généralement comprise entre 1 et 100 microns.

#### 20 Méthodes de préparation de la matrice

La matrice peut être avantageusement préparée par l'une des méthodes décrites ci-après.

A titre d'exemple, une méthode de préparation d'une silice-alumine faisant partie de l'invention consiste à préparer à partir d'un silicate alcalin hydrosoluble une solution d'acide orthosilicique ( $H_2SiO_4$ ,  $H_2O$ ) décationisée par échange ionique puis à l'ajouter simultanément à un sel cationique d'aluminium en solution par exemple le nitrate et à de l'ammoniaque dans des conditions opératoires contrôlées ; ou encore ajouter la solution d'acide orthosilicique au sel cationique d'aluminium en solution et à coprécipiter la solution obtenue par de l'ammoniaque dans des conditions opératoires contrôlées conduisant à un produit homogène. Cet hydrogel de silice-alumine est mélangé avec de la poudre ou une suspension d'hydrate d'aluminium. Après filtration et lavage, séchage avec mise en forme puis calcination préférentiellement sous air, en four rotatif, à température élevée et pendant un temps suffisant pour favoriser les interactions entre l'alumine et la silice, généralement au moins 2 heures, une matrice répondant aux caractéristiques de l'invention est obtenue.

Une autre méthode de préparation de silice-alumine selon l'invention consiste à précipiter l'hydrate d'alumine comme ci-avant, à le filtrer et le laver puis à le mélanger avec l'acide orthosilicique aqueux de façon à obtenir une suspension, laquelle est intimement homogénéisée par forte agitation et cisaillement. Une turbine Ultraturrax ou encore une turbine Staro peut être utilisée, ou encore un  
5 broyeur colloïdal par exemple, un broyeur colloïdal Staro. La suspension homogène est alors séchée par atomisation comme ci-avant puis calcinée entre 500 et 1200°C pendant au moins 3 heures : une matrice silice-alumine utilisable dans le procédé selon l'invention est obtenue.

Une autre méthode faisant partie de l'invention consiste à préparer comme ci-avant une  
10 solution décationisée d'acide orthosilicique puis à l'ajouter simultanément ou consécutivement à un composé d'alumine, par exemple un hydrate d'aluminium en poudre ou en suspension acidulée. Afin d'augmenter le diamètre des pores du support silice-alumine final, au moins un composé basique peut éventuellement être rajouté au milieu réactionnel. Après une homogénéisation poussée de la suspension par agitation, ajustement éventuel par filtration de la teneur en matière sèche puis  
15 éventuellement ré-homogénéisation, le produit est séché avec mise en forme simultanément ou consécutivement, puis calciné comme ci-avant.

Une autre méthode faisant également partie de l'invention consiste à préparer une suspension ou une dispersion aqueuse d'alumine, par exemple un monohydrate d'aluminium puis à l'ajouter  
20 simultanément ou consécutivement à un composé de silice, par exemple un silicate de sodium. Afin d'augmenter le diamètre des pores de la matrice silice-alumine finale, au moins un composé basique peut éventuellement être rajouté au milieu réactionnel. La matrice est obtenue par filtration et lavage, éventuellement lavage par une solution ammoniacale pour extraire par échange ionique le sodium résiduel, séchage avec mise en forme simultanément ou consécutivement. Après séchage avec mise  
25 en forme puis calcination comme ci-avant, un support répondant aux caractéristiques de l'invention est obtenu. La taille des particules d'alumine utilisée est de préférence comprise entre 1 et 100 microns pour obtenir une bonne homogénéisation du support silice-alumine selon l'invention.

Pour augmenter le diamètre des mésopores de la matrice silice-alumine, il peut être  
30 particulièrement avantageux comme nous l'enseigne le brevet américain US 4 066 574 de préparer une suspension ou une dispersion aqueuse d'alumine, par exemple un monohydrate d'aluminium puis de neutraliser par une solution basique, par exemple de l'ammoniaque, puis à l'ajouter simultanément ou consécutivement à un composé de silice par exemple une solution décationisée d'acide orthosilicique. Après une homogénéisation poussée de la suspension par agitation intense,  
35 ajustement éventuel par filtration de la teneur en matière sèche puis ré-homogénéisation, le produit

est séché avec mise en forme simultanément ou consécutivement, puis calciné comme ci-avant. Cette méthode fait également partie des méthodes utilisées selon l'invention.

5 Dans l'exposé des méthodes précitées, on emploie homogénéisation pour décrire la remise en solution d'un produit contenant une fraction solide par exemple une suspension, une poudre, un précipité filtré, puis sa dispersion sous agitation intense. L'homogénéisation d'une dispersion est un procédé bien connu de l'homme du métier. La dite-homogénéisation peut être réalisée par tout procédé connu de l'homme de l'art: à titre d'exemple dans un réacteur en batch, un mélangeur en continu, un malaxeur. Un tel mélange peut être réalisé dans un réacteur à écoulement piston et, 10 notamment dans un réacteur statique. On peut citer les réacteurs Lightnin. Une turbine Ultraturrax® ou encore une turbine Staro® peut être utilisée, ou encore un broyeur colloïdal par exemple, un broyeur colloïdal Staro. Les broyeurs colloïdaux commerciaux IKA® peuvent être aussi utilisés.

15 Dans l'ensemble des méthodes précitées, il peut être éventuellement souhaitable d'ajouter, lors d'une étape quelconque de la préparation, une proportion mineure d'au moins un élément stabilisant choisi dans le groupe formé par la zircone et le titane. L'élément stabilisant est de préférence ajouté sous forme d'un sel soluble.

L'acidité de la matrice selon l'invention peut être de manière avantageuse, sans que cela ne restreigne la portée de l'invention, mesurée par suivi IR de la thermo-désorption de la pyridine. 20 Généralement, le rapport B/L de la matrice selon l'invention est compris entre 0.05 et 1, de manière préférée entre 0.05 et 0.7, de manière très préférée entre 0.06 et 0.3 et de manière encore plus préférée entre 0.075 et 0.15.

## 25 Zéolithe

Les zéolithes de manière générale sont bénéfiques pour améliorer les performances du catalyseur en conversion. Toute zéolithe connue pour ses performances en hydrocraquage et/ou hydroconversion peut être utilisée dans les supports et catalyseurs objets de l'invention.

30 Selon un mode de réalisation de l'invention, mais sans pour autant restreindre la portée de l'invention, les zéolithes Y de structure faujasite (Zeolite Molecular Sieves Structure Chemistry and Uses, D.W. Breck, J.WILLEY and Sons, 1973) qui peuvent être sous forme hydrogène ou partiellement échangées avec des cations métalliques, par exemple à l'aide de cations des métaux alcalino-terreux et/ou de terres rares de numéro atomique 57 à 71 inclus, sont utilisées. Les zéolithes Y ayant un subi 35 traitement secondaire font également partie de l'invention. Par traitement secondaire, on entend notamment les traitements décrits dans : "Hydrocracking, Science and Technology", J.Scherzer,

A.J.Gruia, 1996 ou dans R.J.Beyerlein ou encore dans . Les zeolithes Y par exemple sont préparées selon les techniques généralement utilisées par la désalumination.

Les zéolithes Y utilisées généralement dans les catalyseurs d'hydrocraquage sont fabriquées par modification de zéolithe Na-Y disponible commercialement. Cette modification permet d'aboutir à des zéolithes qui sont dites stabilisées, ultra-stabilisées (USY), très ultrastabilisés (VUSY) ou encore désaluminées (SDUSY). Cette désignation est fréquente dans la littérature mais elle ne restreint pas pour autant les caractéristiques des zéolithes de la présente invention à une telle appellation. Cette modification est réalisée par combinaison de trois types d'opérations connues de l'homme de l'art : le traitement hydrothermique, l'échange ionique et l'attaque acide. Le traitement hydrothermique est parfaitement défini par la conjonction des variables opératoires que sont la température, la durée, la pression totale et la pression partielle de vapeur d'eau. Ce traitement a pour effet d'extraire de la charpente silico-aluminique de la zéolithe des atomes d'aluminium. La conséquence de ce traitement est une augmentation du rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de charpente et une diminution du paramètre de la maille cristalline.

L'échange ionique se déroule généralement par immersion de la zéolithe dans une solution aqueuse contenant des ions susceptibles de se fixer sur les sites d'échange cationique de la zéolithe. On enlève ainsi les cations sodium présents dans la zéolithe après cristallisation.

L'opération d'attaque acide consiste à mettre la zéolithe au contact d'une solution aqueuse d'un acide minéral. La sévérité de l'attaque acide est ajustée par la concentration en acide, la durée et la température. Réalisé sur une zéolithe traitée hydrothermiquement, ce traitement a pour effet d'éliminer les espèces aluminiques extraites de la charpente et qui bouchent la microporosité du solide.

Par ailleurs, un traitement hydrothermal particulier tel que décrit dans la demande de brevet US5601798 a pour effet d'accroître la mésoporosité des zéolithes Y, USY, VUSY et SDUSY, lesquelles zéolithes sont particulièrement intéressantes en combinaison avec la matrice amorphe décrite ci-dessus.

Différentes zéolithes Y peuvent être avantageusement utilisées.

Selon un mode de réalisation préférée de l'invention, une zéolithe acide H-Y particulièrement avantageuse est caractérisée par différentes spécifications : un rapport molaire global  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  compris entre environ 6 et 70 et de manière préférée entre environ 12 et 50 ; une teneur en sodium inférieure à 0,15 % poids déterminée sur la zéolithe calcinée à 1100 °C ; un paramètre cristallin  $a$  de la maille élémentaire compris entre  $24,58 \times 10^{-10}$  m et  $24,24 \times 10^{-10}$  m et de manière préférée entre  $24,38 \times 10^{-10}$  m et  $24,26 \times 10^{-10}$  m ; une capacité CNa de reprise en ions sodium, exprimée en gramme de Na par 100 grammes de zéolithe modifiée, neutralisée puis calcinée, supérieure à environ 0,85 ; une surface spécifique déterminée par la méthode B.E.T. supérieure à environ 400 m<sup>2</sup>/g et de



préférence supérieure à  $550 \text{ m}^2/\text{g}$ , une capacité d'adsorption de vapeur d'eau à  $25^\circ\text{C}$  pour une pression partielle de 2,6 torrs (soit 34,6 MPa), supérieure à environ 6 %, et avantageusement, la zéolithe présente une répartition poreuse, déterminée par physisorption d'azote, comprenant entre 5 et 45 % et de préférence entre 5 et 40 % du volume poreux total de la zéolithe contenu dans des pores de diamètre situé entre  $20 \times 10^{-10}\text{m}$  et  $80 \times 10^{-10}\text{m}$ , et entre 5 et 45 % et de préférence entre 5 et 40 % du volume poreux total de la zéolithe contenu dans des pores de diamètre supérieur à  $80 \times 10^{-10}\text{m}$  et généralement inférieur à  $1000 \times 10^{-10}\text{m}$ , le reste du volume poreux étant contenu dans les pores de diamètre inférieur à  $20 \times 10^{-10}\text{m}$ .

Un catalyseur préféré utilisant ce type de zéolithe renferme une matrice silico-aluminique, au moins une zéolithe Y désaluminée et possédant un paramètre cristallin compris entre 2,424 nm et 2,455 nm, de préférence entre 2,426 et 2,438 nm, un rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  global supérieur à 8, une teneur en cations des métaux alcalino-terreux ou alcalins et/ou des cations des terres rares telle que le rapport atomique  $(n \times \text{M}^{n+})/\text{Al}$  est inférieur à 0,8 de préférence inférieur à 0,5 ou encore à 0,1, une surface spécifique déterminée par la méthode B.E.T supérieure à  $400 \text{ m}^2/\text{g}$  de préférence supérieure à  $550 \text{ m}^2/\text{g}$ , et une capacité d'adsorption d'eau à  $25^\circ\text{C}$  pour une valeur  $P/\text{Po}$  de 0,2, supérieure à 6 % poids, ledit catalyseur comprenant également au moins un métal hydro-déshydrogénant, et du silicium déposé sur le catalyseur.

Dans un mode de réalisation avantageux selon l'invention, on utilise une zéolithe Y partiellement amorphe.

On entend par zéolithe Y partiellement amorphe, un solide présentant :

- i) un taux de pic qui est inférieur à 0,40 de préférence inférieur à environ 0,30 ;
- ii) une fraction cristalline exprimée par rapport à une zéolithe Y de référence sous forme sodique (Na) qui est inférieure à environ 60 %, de préférence inférieure à environ 50 %, et déterminée par diffraction des rayons X.

De préférence, les zéolithes Y partiellement amorphes, solides entrant dans la composition du catalyseur selon l'invention présentent l'une au moins (et de préférence toutes) des autres caractéristiques suivantes :

- iii) un rapport  $\text{Si}/\text{Al}$  global supérieur à 15, de préférence supérieur à 20 et inférieur à 150,
- iv) un rapport  $\text{Si}/\text{Al}^{\text{IV}}$  de charpente supérieur ou égal au rapport  $\text{Si}/\text{Al}$  global
- v) un volume poreux au moins égal à  $0,20 \text{ ml/g}$  de solide dont une fraction, comprise entre 8 % et 50 %, est constituée de pores ayant un diamètre d'au moins 5 nm (nanomètre), soit  $50 \text{ \AA}$  ;
- vi) une surface spécifique de  $210\text{-}800 \text{ m}^2/\text{g}$  , de préférence  $250\text{-}750 \text{ m}^2/\text{g}$  et avantageusement  $300\text{-}600 \text{ m}^2/\text{g}$



Le taux de pics d'une zéolithe USY classique est de 0,45 à 0,55, sa fraction cristalline par rapport à une NaY parfaitement cristallisée est de 80 à 95 %. Le taux de pics du solide faisant l'objet de la présente description est inférieur à 0,4 et de préférence inférieur à 0,35. Sa fraction cristalline est donc inférieure à 70 %, de préférence inférieure à 60 %.

5 Les zéolithes partiellement amorphes sont préparées selon les techniques généralement utilisées pour la désalumination, à partir de zéolithes Y disponibles commercialement, c'est-à-dire qui présentent généralement des cristallinités élevées (au moins 80 %). Plus généralement on pourra partir de zéolithes ayant une fraction cristalline d'au moins 60 %, ou d'au moins 70 %.

10 Les zéolithes Y utilisées généralement dans les catalyseurs d'hydrocraquage sont fabriquées par modification de zéolithes Na-Y disponibles commercialement. Cette modification permet d'aboutir à des zéolithes dites stabilisées, ultra-stabilisées ou encore désaluminées. Cette modification est réalisée par l'une au moins des techniques de désalumination, et par exemple le traitement hydrothermique, l'attaque acide. De préférence, cette modification est réalisée par combinaison de trois types d'opérations connues de l'homme de l'art : le traitement hydrothermique, l'échange ionique  
15 et l'attaque acide.

Une autre zéolithe particulièrement intéressante est une zéolithe non désaluminée globalement et très acide.

Par zéolithe non désaluminée globalement on entend une zéolithe Y (type structural FAU, faujasite) selon la nomenclature développée dans "Atlas of zeolites structure types", W.M. Meier, D.H. Olson et Ch. Baerlocher, 4<sup>th</sup> revised Edition 1996, Elsevier. Le paramètre cristallin de cette zéolithe  
20 peut avoir diminué par extraction des aluminiums de la structure ou charpente lors de la préparation mais le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  global n'a pas changé car les aluminiums n'ont pas été extraits chimiquement. Une telle zéolithe non désaluminée globalement a donc une composition en silicium et aluminium exprimée par le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  global équivalent à la zéolithe Y non désaluminée de départ. Les valeurs des paramètres (rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  et paramètre cristallin) sont données plus loin.  
25 Cette zéolithe Y non désaluminée globalement peut soit être sous la forme hydrogène soit être au moins partiellement échangée avec des cations métalliques, par exemple à l'aide de cations des métaux alcalino-terreux et/ou des cations de métaux de terres rares de numéro atomiques 57 à 71 inclus. On préférera une zéolithe dépourvue de terres rares et d'alcalino-terreux, de même pour le  
30 catalyseur.

La zéolithe Y non globalement désaluminée présente généralement un paramètre cristallin supérieur à 2,438 nm, un rapport  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  global inférieur à 8, un rapport molaire  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  de charpente inférieur à 21 et supérieur au rapport  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  global. Un catalyseur avantageux combine cette zéolithe avec une matrice dopée au phosphore.

La zéolithe globalement non désaluminée peut être obtenue par tout traitement qui n'extrait pas les aluminium de l'échantillon, tel que par exemple le traitement à la vapeur d'eau, le traitement par  $\text{SiCl}_4$ .

5 Dans un autre méthode de réalisation préférée de l'invention, le support comprend une zéolithe telle que décrite dans la demande de brevet US 5, 601, 978. Ces zéolithes sont notamment décrites colonne 30, lignes 48-64. Leur volume mésoporeux est en particulier supérieur à  $0.202 \text{ cm}^3/\text{g}$  pour un paramètre de maille compris  $24.5 \text{ \AA}$  et  $24.6 \text{ \AA}$  et supérieur à  $0.313 \text{ cm}^3/\text{g}$  pour un paramètre de maille compris entre  $24.3$  et  $24.5 \text{ \AA}$ .

10 Selon un mode de réalisation préférée de l'invention, on peut utiliser une zéolithe choisie dans le groupe formé par les zéolithes ZSM-48, ZBM-30, EU-2, EU-11, seule ou en mélange avec une autre zéolithe. De manière préférée, on considère les zéolithes ZSM-48 et ZBM-30. De manière encore plus préférée on considérera la zéolithe ZBM-30, synthétisée de préférence selon le mode opératoire décrit  
15 dans le brevet (EP-A-46504).

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, la zéolithe est une zéolithe choisie dans le groupe formé par les zéolithes Mordénite, Bêta, NU-87, EU-1, de préférence la zéolithe MOR, utilisée seule ou en mélange avec d'autres zéolithes.

20 La préparation et le ou les traitements ainsi que la mise en forme de la zéolithe peuvent ainsi constituer une étape de la préparation de ces catalyseurs.

L'introduction de la zéolithe peut se faire par toute technique connue de l'homme du métier lors de la  
25 préparation de la matrice ou lors de la mise en forme du support.

#### Préparation du catalyseur

Les catalyseurs selon l'invention peuvent être préparés selon toutes les méthodes bien connues de l'homme du métier.

30 Un procédé préféré de préparation du catalyseur selon la présente invention comprend les étapes suivantes :

La zéolithe peut être introduite selon toute méthode connue de l'homme de l'art et ce à tout stade la  
35 préparation du support ou du catalyseur.

Selon un mode de préparation préféré, la zéolithe peut être introduite au cours de la synthèse des précurseurs de la matrice. La zéolithe peut être, sans que cela soit limitatif, par exemple sous

forme de poudre, poudre broyée, suspension, suspension ayant subi un traitement de désagglomération. Ainsi, par exemple, la zéolithe peut être mise en suspension acidulée ou non à une concentration ajustée à la teneur finale en zéolithe visée sur le support. Cette suspension appelée couramment une barbotine est alors mélangée avec les précurseurs de la matrice à un stade  
5 quelconque de sa synthèse comme décrite ci-dessus.

Selon un autre mode de préparation préférée, la zéolithe peut être introduite également lors de la mise en forme du support avec les éléments qui constituent la matrice avec éventuellement au moins un liant. La zéolithe peut être, sans que cela soit limitatif, peut être sous forme de poudre, poudre broyée, suspension, suspension ayant subi un traitement de désagglomération.

10 Les éléments des groupes VIB et/ou VIII, et éventuellement ceux choisis parmi le phosphore, le bore, le silicium et éventuellement les éléments des groupes VB, et VIIB peuvent être éventuellement introduits à ce stade de la préparation du catalyseur par toute méthode connue de l'homme du métier, ils peuvent être également introduits après la mise en forme du support et ce après ou avant le séchage et la calcination du support.

15 L'élément hydrogénant peut être introduit à toute étape de la préparation, de préférence lors du mélange, ou de manière très préférée après mise en forme. La mise en forme est suivie d'une calcination, l'élément hydrogénant peut également être introduit avant ou après cette calcination. La  
20 préparation se termine généralement par une calcination à une température de 250 à 600°C. Une autre des méthodes préférées selon la présente invention consiste à mettre en forme la silice-alumine sans liant après un malaxage de cette dernière, avec éventuellement la zéolithe, puis passage de la pâte ainsi obtenue au travers d'une filière pour former des extrudés de diamètre compris entre 0,4 et 4 mm. La fonction hydrogénante peut être alors introduite en partie seulement (cas, par exemple, des  
25 associations d'oxydes de métaux des groupes VIB et VIII) ou en totalité, au moment du malaxage. Elle peut également être introduite par une ou plusieurs opérations d'échange ionique sur le support calciné constitué d'au moins une silice-alumine, éventuellement mise en forme avec un liant, à l'aide de solutions contenant les sels précurseurs des métaux choisis lorsque ceux-ci appartiennent au groupe VIII. Elle peut aussi être introduite par une ou plusieurs opérations d'imprégnation du support  
30 mis en forme et calciné, par une solution des précurseurs des oxydes des métaux des groupes VIII (notamment le cobalt et le nickel) lorsque les précurseurs des oxydes des métaux du groupe VIB (notamment le molybdène ou le tungstène) ont été préalablement introduits au moment du malaxage du support. Elle peut enfin également être introduite, de façon très préférée par une ou plusieurs opérations d'imprégnation du support calciné constitué d'au moins une zéolithe et au moins une silice-  
35 alumine selon l'invention et éventuellement d'au moins un liant, par des solutions contenant les précurseurs des oxydes de métaux des groupes VI et/ou VIII, les précurseurs des oxydes de métaux

de groupe VIII étant de préférence introduits après ceux du groupe VIB ou en même temps que ces derniers.

5 D'une façon préférée, le support est imprégné par une solution aqueuse. L'imprégnation du support est de préférence effectuée par la méthode d'imprégnation dite "à sec" bien connue de l'homme du métier. L'imprégnation peut être effectuée en une seule étape par une solution contenant l'ensemble des éléments constitutifs du catalyseur final.

10 Le catalyseur de la présente invention peut donc renfermer au moins un élément du groupe VIII tel que fer, cobalt, nickel, ruthénium, rhodium, palladium, osmium, iridium ou platine. Parmi les métaux du groupe VIII on préfère employer un métal choisi dans le groupe formé par le fer, le cobalt, le nickel, le platine, le palladium et le ruthénium. Le catalyseur selon l'invention peut également renfermer au moins un élément du groupe VIB, de préférence le tungstène et le molybdène. D'une manière avantageuse on utilise les associations de métaux suivantes : nickel-molybdène, cobalt-molybdène, 15 fer-molybdène, fer-tungstène, nickel-tungstène, cobalt-tungstène, platine-palladium, les associations préférées sont : nickel-molybdène, cobalt-molybdène, cobalt-tungstène et encore plus avantageusement platine-palladium et nickel-tungstène. Il est également possible d'utiliser des associations de trois métaux par exemple nickel-cobalt-molybdène, nickel-cobalt-tungstène. D'une manière avantageuse on utilise les associations de métaux suivantes : nickel-niobium-molybdène, 20 cobalt-niobium-molybdène, fer-niobium-molybdène, nickel-niobium-tungstène, cobalt-niobium-tungstène, fer-niobium-tungstène, les associations préférées étant : nickel-niobium-molybdène, cobalt-niobium-molybdène. Il est également possible d'utiliser des associations de quatre métaux par exemple nickel-cobalt-niobium-molybdène. On peut également utiliser des associations contenant un métal noble tel que ruthénium-niobium-molybdène, ou encore ruthénium-nickel-niobium-molybdène.

25 Les éléments suivants : bore et/ou silicium et/ou phosphore et éventuellement l'(les) élément(s) choisi(s) dans le(s) groupe(s) VIIB et VB, peuvent être introduits dans le catalyseur à tout niveau de la préparation et selon toute technique connue de l'homme du métier.

30 Une méthode préférée selon l'invention consiste à déposer le ou les éléments dopants choisis, par exemple le couple bore-silicium, sur le précurseur calciné ou non, de préférence calciné. Pour cela on prépare une solution aqueuse d'au moins un sel de bore tel que le baborate d'ammonium ou le pentaborate d'ammonium en milieu alcalin et en présence d'eau oxygénée et on procède à une imprégnation dite à sec, dans laquelle on remplit le volume des pores du précurseur par la solution 35 contenant par exemple le bore. Dans le cas où l'on dépose par exemple également du silicium, on

utilisera par exemple une solution d'un composé du silicium de type silicone ou émulsion d'huile silicone.

Le dépôt de bore et de silicium peut aussi être réalisé de manière simultanée en utilisant par exemple une solution contenant un sel de bore et un composé du silicium de type silicone. Ainsi, par exemple dans le cas où le précurseur est un catalyseur de type nickel-tungstène supporté sur silice-alumine, il est possible d'imprégner ce précurseur par de la solution aqueuse de baborate d'ammonium et de silicone Rhodorsil E1P de la société Rhodia de procéder à un séchage par exemple à 120°C, puis d'imprégner par une solution de fluorure d'ammonium, de procéder à un séchage par exemple à 120°C, et de procéder à une calcination par exemple et de façon préférée sous air en lit traversé, par exemple à 500°C pendant 4 heures.

L'élément dopant choisi dans le groupe formé par le silicium, le bore et le phosphore ainsi que les éléments des groupes VIIB, VB, peuvent être introduits par une ou plusieurs opérations d'imprégnation avec excès de solution sur le précurseur calciné.

Lorsque éventuellement au moins un élément dopant, B et/ou P et/ou Si, est introduit, sa répartition et sa localisation peuvent être déterminées par des techniques telles que la microsonde de Castaing (profil de répartition des divers éléments), la microscopie électronique par transmission couplée à une analyse X des composants du catalyseurs, ou bien encore par l'établissement d'une cartographie de répartition des éléments présents dans le catalyseur par microsonde électronique. Ces techniques permettent de mettre en évidence la présence de ces éléments exogènes ajoutés après la synthèse de la silice-alumine selon l'invention.

La source de bore peut être l'acide borique, de préférence l'acide orthoborique  $H_3BO_3$ , le baborate ou le pentaborate d'ammonium, l'oxyde de bore, les esters boriques. Le bore peut par exemple être introduit sous la forme d'un mélange d'acide borique, d'eau oxygénée et un composé organique basique contenant de l'azote tels que l'ammoniaque, les amines primaires et secondaires, les amines cycliques, les composés de la famille de la pyridine et des quinoléines et les composés de la famille du pyrrole. Le bore peut être introduit par exemple par une solution d'acide borique dans un mélange eau/alcool.

La source de phosphore préférée est l'acide orthophosphorique  $H_3PO_4$ , mais ses sels et esters comme les phosphates d'ammonium conviennent également. Le phosphore peut par exemple être introduit sous la forme d'un mélange d'acide phosphorique et un composé organique basique contenant de l'azote tels que l'ammoniaque, les amines primaires et secondaires, les amines

cycliques, les composés de la famille de la pyridine et des quinoléines et les composés de la famille du pyrrole.

De nombreuses sources de silicium peuvent être employées. Ainsi, on peut utiliser l'orthosilicate d'éthyle  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ , les siloxanes, les polysiloxanes, les silicones, les émulsions de silicones, les silicates d'halogénures comme le fluorosilicate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  ou le fluorosilicate de sodium  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ . L'acide silicomolybdique et ses sels, l'acide silicotungstique et ses sels peuvent également être avantageusement employés. Le silicium peut être ajouté par exemple par imprégnation de silicate d'éthyle en solution dans un mélange eau/alcool. Le silicium peut être ajouté par exemple par imprégnation d'un composé du silicium de type silicone ou l'acide silicique mis en suspension dans l'eau.

Les métaux du groupe VIB et du groupe VIII du catalyseur de la présente invention peuvent être présents en totalité ou partiellement sous forme métallique et/ou oxyde et/ou sulfure.

Par exemple, parmi les sources de molybdène et de tungstène, on peut utiliser les oxydes et hydroxydes, les acides molybdiques et tungstiques et leurs sels en particulier les sels d'ammonium tels que le molybdate d'ammonium, l'heptamolybdate d'ammonium, le tungstate d'ammonium, l'acide phosphomolybdique, l'acide phosphotungstique et leurs sels, l'acide silicomolybdique, l'acide silicotungstique et leurs sels.

Les sources d'éléments du groupe VIII qui peuvent être utilisées sont bien connues de l'homme du métier. Par exemple, pour les métaux non nobles on utilisera les nitrates, les sulfates, les hydroxydes, les phosphates, les halogénures par exemple, chlorures, bromures et fluorures, les carboxylates par exemple acétates et carbonates. Pour les métaux nobles on utilisera les halogénures, par exemple les chlorures, les nitrates, les acides tels que l'acide chloroplatinique, les oxychlorures tels que l'oxychlorure ammoniacal de ruthénium.

De préférence, on n'ajoute pas d'halogènes autres que celui introduit à l'imprégnation, cet halogène étant de préférence le chlore.

#### Mise en forme des supports et catalyseurs

Le support peut être mis en forme par toute technique connue de l'homme du métier. La mise en forme peut être réalisée par exemple par extrusion, par pastillage, par la méthode de la coagulation en goutte (oil-drop), par granulation au plateau tournant ou par toute autre méthode bien connue de l'homme du métier.

La mise en forme peut également être réalisée en présence des différents constituants du catalyseur et extrusion de la pâte minérale obtenue, par pastillage, mise en forme sous forme de billes

au drageoir tournant ou au tambour, coagulation en goutte, oil-drop, oil-up, ou tout autre procédé connu d'agglomération d'une poudre contenant de l'alumine et éventuellement d'autres ingrédients choisis parmi ceux mentionnés ci-dessus.

5 Les catalyseurs utilisés selon l'invention ont la forme de sphères ou d'extrudés. Il est toutefois avantageux que le catalyseur se présente sous forme d'extrudés d'un diamètre compris entre 0,5 et 5 mm et plus particulièrement entre 0,7 et 2,5 mm. Les formes sont cylindriques (qui peuvent être creuses ou non), cylindriques torsadés, multilobées (2, 3, 4 ou 5 lobes par exemple), anneaux. La forme cylindrique est utilisée de manière préférée, mais toute autre forme peut être utilisée.

10 La densité de remplissage tassée des supports, après calcination, est supérieure à 0.65 g/cm<sup>3</sup>, de manière préférée supérieure à 0.72 g/cm<sup>3</sup>, et de manière très préférée supérieure à 0.75 g/cm<sup>3</sup> et de manière encore plus préférée supérieure à 0.78 g/cm<sup>3</sup>.

15 La densité de remplissage tassée des catalyseurs est supérieure à 0.85 g/cm<sup>3</sup>, de manière préférée supérieure à 0.95 g/cm<sup>3</sup>, de manière très préférée supérieure à 1.025 g/cm<sup>3</sup> et de manière encore plus préférée supérieure à 1.1 g/cm<sup>3</sup>.

20 Par ailleurs, ces supports mis en oeuvre selon la présente invention peuvent avoir été traités ainsi qu'il est bien connu de l'homme de l'art par des additifs pour faciliter la mise en forme et/ou améliorer les propriétés mécaniques finales des supports à base de matrices silico-aluminiques. A titre d'exemple d'additifs, on peut citer notamment la cellulose, la carboxyméthyl-cellulose, la carboxy-ethyl-cellulose, du tall-oil, les gommes xanthaniques, des agents tensio-actifs, des agents flocculants comme les polyacrylamides, le noir de carbone, les amidons, l'acide stéarique, l'alcool polyacrylique, l'alcool polyvinylique, des biopolymères, le glucose, les polyéthylènes glycols, etc.

25 Le réglage de la porosité caractéristique des supports de l'invention est opéré partiellement lors de cette étape de mise en forme des particules de supports.

La mise en forme peut être réalisée en utilisant les techniques de mise en forme des catalyseurs, connues de l'homme de l'art, telles que par exemple: extrusion, dragéification, séchage par atomisation ou encore pastillage.

30 On peut ajouter ou retirer de l'eau pour ajuster la viscosité de la pâte à extruder. Cette étape peut être réalisée à tout stade de l'étape de malaxage.

Pour ajuster la teneur en matière solide de la pâte à extruder afin de la rendre extrudable, on peut également ajouter un composé majoritairement solide et de préférence un oxyde ou un hydrate. On utilisera de manière préférée un hydrate et de manière encore plus préférée un hydrate d'aluminium. La perte au feu de cet hydrate sera supérieure à 15%.

35 La teneur en acide ajouté au malaxage avant la mise en forme est inférieure à 30%, de préférence comprise entre 0,5 et 20% poids de la masse anhydre en silice et alumine engagée dans la synthèse.

L'extrusion peut être réalisée par n'importe quel outil conventionnel, disponible commercialement. La pâte issue du malaxage est extrudée à travers une filière, par exemple à l'aide d'un piston ou d'une mono-vis ou double vis d'extrusion. Cette étape d'extrusion peut être réalisée par toute méthode connue de l'homme de métier.

5

Les extrudés de support selon l'invention ont généralement une résistance à l'écrasement d'au moins 70 N/cm et de manière préférée supérieure ou égale à 100 N/cm.

#### Calcination du support

10

Le séchage est effectué par toute technique connue de l'homme du métier.

Pour obtenir le support de la présente invention, il est préférable de calciner de préférence en présence d'oxygène moléculaire, par exemple en effectuant un balayage d'air, à une température inférieure ou égale à 1100°C. Au moins une calcination peut être effectuée après l'une quelconque des étapes de la préparation. Ce traitement par exemple peut être effectué en lit traversé, en lit léché ou en atmosphère statique. Par exemple, le four utilisé peut être un four rotatif tournant ou être un four vertical à couches traversées radiales. Les conditions de calcination: température et durée dépendent principalement de la température maximale d'utilisation du catalyseur. Les conditions préférées de calcination se situent entre plus d'une heure à 200°C à moins d'une heure à 1100°C. La calcination peut être opérée en présence de vapeur d'eau. La calcination finale peut être éventuellement effectuée en présence d'une vapeur acide ou basique. Par exemple, la calcination peut être réalisée sous pression partielle d'ammoniaque.

15

20

#### Traitements post-synthèse

25

Des traitements post-synthèse peuvent être effectués, de manière à améliorer les propriétés du support, notamment son homogénéité telle que définie précédemment.

Selon l'invention, le support peut ainsi être éventuellement soumis à un traitement hydrothermal en atmosphère confinée. On entend par traitement hydrothermal en atmosphère confinée un traitement par passage à l'autoclave en présence d'eau sous une température supérieure à la température ambiante.

30

Au cours de ce traitement hydrothermal, on peut traiter de différentes manières la silice-alumine mise en forme ou le support (matrice + zéolithe) mis en forme. Ainsi, on peut imprégner la silice-alumine ou le support d'acide, préalablement à son passage à l'autoclave, l'autoclavage de la silice-alumine étant fait soit en phase vapeur, soit en phase liquide, cette phase vapeur ou liquide de l'autoclave pouvant être acide ou non. Cette imprégnation, préalable à l'autoclavage, peut être acide

35



ou non. Cette imprégnation, préalable à l'autoclavage peut être effectuée à sec ou par immersion de la silice-alumine dans une solution aqueuse acide. Par imprégnation à sec, on entend mise en contact de l'alumine avec un volume de solution inférieur ou égal au volume poreux total de l'alumine traitée. De préférence, l'imprégnation est réalisée à sec.

5 L'autoclave est de préférence un autoclave à panier rotatif tel que celui défini dans la demande brevet EP-A- 0 387 109.

La température pendant l'autoclavage peut être comprise entre 100 et 250°C pendant une période de temps comprise entre 30 minutes et 3 heures.

10

### **Procédés d'hydrocraquage**

L'invention concerne également les procédés d'hydrocraquage mettant en œuvre les catalyseurs d'hydrocraquage selon l'invention, les dits procédés couvrant les domaines de pression et de  
15 conversion allant de l'hydrocraquage doux à l'hydrocraquage haute pression. On entend par hydrocraquage doux, un hydrocraquage conduisant à des conversions modérées, généralement inférieures à 50 % et de manière préférée inférieures à 40%, et fonctionnant à basse pression, généralement entre 2 MPa et 6 MPa. De façon générale, les catalyseurs selon l'invention sont utilisés pour le traitement des coupes hydrocarbonées. Les catalyseurs selon l'invention sont utilisés  
20 avantageusement pour l'hydrocraquage et/ou l'hydroconversion de coupes hydrocarbonées.

Le catalyseur de la présente invention peut être utilisé seul, en un seul ou plusieurs lits catalytiques en lit fixe, dans un ou plusieurs réacteurs, dans un schéma d'hydrocraquage dit en une étape, avec ou  
25 sans recyclage liquide de la fraction non convertie, éventuellement en association avec un catalyseur d'hydroraffinage situé en amont du catalyseur de la présente invention.

Le catalyseur de la présente invention peut être utilisé seul, dans un seul ou plusieurs réacteurs en lit bouillonnant, dans un schéma d'hydrocraquage dit en une étape, avec ou sans recyclage liquide de la fraction non convertie, éventuellement en association avec un catalyseur d'hydroraffinage situé dans un réacteur en lit fixe ou en lit bouillonnant en amont du catalyseur de la présente invention.

30 Le lit bouillonnant s'opère avec retrait de catalyseur usé et ajout journalier de catalyseur neuf afin de conserver une activité du catalyseur stable.

Dans un schéma d'hydrocraquage dit en deux étapes avec séparation intermédiaire entre les deux zones réactionnelles, dans une étape donnée, le catalyseur de la présente invention peut-être  
35 utilisé dans l'un ou dans les deux réacteurs en association ou non avec un catalyseur d'hydroraffinage situé en amont du catalyseur de la présente invention.

Procédé dit en une étape

5 L'hydrocraquage dit en une étape, comporte en premier lieu et de façon générale un hydrosolubilisation poussée qui a pour but de réaliser une hydrodénituration et une désulfuration poussées de la charge avant que celle-ci ne soit envoyée sur le catalyseur d'hydrocraquage proprement dit, en particulier dans le cas où celui-ci comporte une zéolithe. Cet hydrosolubilisation poussée de la charge n'entraîne qu'une conversion limitée de la charge, en fractions plus légères, qui reste insuffisante et doit donc être complétée sur le catalyseur d'hydrocraquage plus actif. Cependant, il est à noter qu'aucune  
10 séparation n'intervient entre les deux types de catalyseurs. La totalité de l'effluent en sortie de réacteur est injectée sur le catalyseur d'hydrocraquage proprement dit et ce n'est qu'ensuite qu'une séparation des produits formés est réalisée. Cette version de l'hydrocraquage, encore appelée "Once Through", possède une variante qui présente un recyclage de la fraction non convertie vers le réacteur en vue d'une conversion plus poussée de la charge.

15

Mode de réalisation : Procédé dit en une étape en lit fixe

Pour les catalyseurs à faible teneur en silice, les teneurs pondérales en silice du support entrant dans la composition du catalyseur sont comprises entre 5 et 30% et de préférence entre 5 et 20%.  
20 Pour les catalyseurs à forte teneur en silice, les teneurs pondérales en silice du support entrant dans la composition du catalyseur sont comprises entre 20 et 80% et de préférence entre 30 et 60%.

Dans le cas où le catalyseur selon la présente invention est utilisé en amont d'un catalyseur zéolithique d'hydrocraquage, par exemple à base de zéolithe Y, on utilisera avantageusement un  
25 catalyseur présentant une faible teneur pondérale en silice telle que définie précédemment. Il pourra aussi être avantageusement utilisé en association avec un catalyseur d'hydrosolubilisation, ce dernier étant situé en amont du catalyseur de la présente invention.

Lorsque le catalyseur selon la présente invention est utilisé en amont d'un catalyseur d'hydrocraquage  
30 à base de silice-alumine ou à base de zéolithe, dans le même réacteur dans des lits catalytiques distincts ou dans des réacteurs distincts, la conversion est généralement (ou de préférence) inférieure à 50% poids et de manière préférée inférieure à 40%.

Mode de réalisation : Procédé dit en une étape en lit bouillonnant

35 Le catalyseur selon l'invention peut être utilisé seul dans un ou plusieurs réacteurs.

Dans le cadre d'un tel procédé, on pourra utiliser avantageusement plusieurs réacteurs en série, le ou les réacteurs en lit bouillonnant contenant le catalyseur selon l'invention étant précédé d'un ou plusieurs réacteurs contenant au moins un catalyseur d'hydrosuraffinage en lit fixe ou en lit bouillonnant.

- 5 Lorsque le catalyseur selon la présente invention est utilisé en aval d'un catalyseur d'hydrosuraffinage, la conversion de la fraction de la charge occasionnée par ce catalyseur d'hydrosuraffinage est généralement (ou de préférence) inférieure à 30% poids et de manière préférée inférieure à 25%.

Mode de réalisation : Procédé dit en une étape en lit fixe avec flash chaud

- 10 Le catalyseur selon la présente invention peut aussi être utilisé dans un procédé d'hydrocraquage dit en une étape comportant une zone d'hydrosuraffinage, une zone permettant l'élimination partielle de l'ammoniac, par exemple par un flash chaud, et une zone comportant un catalyseur d'hydrocraquage. Ce procédé d'hydrocraquage de charges hydrocarbonées en une étape pour la production de distillats moyens et éventuellement de bases huiles comporte au moins une première zone réactionnelle
- 15 incluant un hydrosuraffinage, et au moins une deuxième zone réactionnelle, dans laquelle est opéré l'hydrocraquage d'au moins une partie de l'effluent de la première zone réactionnelle. Ce procédé comporte également une séparation incomplète de l'ammoniac de l'effluent sortant de la première zone. Cette séparation est avantageusement effectuée au moyen d'un flash chaud intermédiaire. L'hydrocraquage opéré en deuxième zone réactionnelle est réalisé en présence d'ammoniac en
- 20 quantité inférieure à la quantité présente dans la charge, de préférence inférieure à 1500 ppm poids, de manière plus préférée inférieure à 1000 ppm poids et de manière encore plus préférée inférieure à 800 ppm poids d'azote. Le catalyseur de la présente invention est utilisé de préférence dans la zone réactionnelle d'hydrocraquage en association ou non avec un catalyseur d'hydrosuraffinage situé en amont du catalyseur de la présente invention.
- 25 Le catalyseur selon l'invention peut être utilisé soit dans la première zone réactionnelle en prétraitement convertissant, seul ou en association avec un catalyseur d'hydrosuraffinage classique, situé en amont du catalyseur selon l'invention, dans un ou plusieurs lits catalytiques, dans un ou plusieurs réacteurs.
- 30 Un procédé représentant une variante des modes de réalisation de l'invention cités ci-dessus comprend :
- une première zone réactionnelle d'hydrosuraffinage dans laquelle la charge est mise en contact avec au moins un catalyseur d'hydrosuraffinage présentant dans le test standard d'activité un taux de conversion du cyclohexane inférieur à 10 % massique.
  - 35 - une deuxième zone réactionnelle d'hydrocraquage dans laquelle une partie au moins de l'effluent issu de l'étape d'hydrosuraffinage est mise en contact avec au moins un catalyseur d'hydrocraquage

zéolithique présentant dans le test standard d'activité un taux de conversion du cyclohexane supérieur à 10 % massique,  
le catalyseur selon l'invention étant présent dans au moins une des deux zones réactionnelles.

- 5 Le test standard d'activité a pour but de mesurer l'activité des catalyseurs en conversion du cyclohexane. La conversion du cyclohexane prend en compte tous les produits différents du cyclohexane. L'obtention de l'ensemble de ces produits nécessite la présence d'une fonction acide plus ou moins forte sur le catalyseur.
- 10 Lorsqu'il est présent dans la première zone réactionnelle, le catalyseur selon l'invention peut être utilisé seul ou en association avec un autre catalyseur d'hydroraffinage.  
Lorsqu'il est présent dans la deuxième zone réactionnelle, le catalyseur selon l'invention peut être utilisé seul ou en association avec un autre catalyseur d'hydrocraquage.
- 15 Procédé dit en deux étapes
- L'hydrocraquage en deux étapes, comporte une première étape qui a pour objectif, comme dans le procédé "une étape", de réaliser l'hydroraffinage (ou hydrotraitement) de la charge, mais aussi d'atteindre une conversion de cette dernière de l'ordre en général de 40 à 60%. L'effluent issu de la première étape subit ensuite une séparation (distillation) appelée le plus souvent séparation intermédiaire, qui a pour objectif de séparer les produits de conversion de la fraction non convertie.
- 20 Dans la deuxième étape d'un procédé d'hydrocraquage en deux étapes, seule la fraction de la charge non convertie lors de la première étape, est traitée. Cette séparation permet à un procédé d'hydrocraquage deux étapes d'être plus sélectif en distillat moyen (kérosène + diesel) qu'un procédé en une étape. En effet, la séparation intermédiaire des produits de conversion évite leur "sur-
- 25 craquage" en naphta et gaz dans la deuxième étape sur le catalyseur d'hydrocraquage. Par ailleurs, il est à noter que la fraction non convertie de la charge traitée dans la deuxième étape contient en général de très faibles teneurs en  $\text{NH}_3$  ainsi qu'en composés azotés organiques, en général moins de 20 ppm poids voire moins de 10 ppm poids.
- 30 La même configuration de lits catalytiques en lit fixe ou en lit bouillonnant peut être utilisée dans la première étape d'un schéma dit en deux étapes, que le catalyseur soit utilisé seul ou en association avec un catalyseur d'hydroraffinage classique.
- 35 Pour les procédés dits en une étape et pour la première étape des procédés d'hydrocraquage en deux étapes, les catalyseurs préférés selon l'invention sont les catalyseurs à base d'éléments du groupe

VIII non nobles, de manière encore plus préférée les catalyseurs à base de nickel et de tungstène ou molybdène, qui peuvent être dopés par un élément choisi dans le groupe formé par le bore, le phosphore et le silicium, de préférence le phosphore.

- 5 Les catalyseurs utilisés dans la deuxième zone réactionnelle des procédés d'hydrocraquage en une étape ou dans la deuxième étape des procédés d'hydrocraquage en deux étapes sont de préférence les catalyseurs à base d'éléments nobles du groupe VIII, de manière encore plus préférée les catalyseurs à base de platine et/ou de palladium.

#### Charges

- 10 Des charges très variées peuvent être traitées par les procédés d'hydrocraquage selon l'invention décrits ci-dessus et généralement elles contiennent au moins 20% volume et souvent au moins 80% volume de composés bouillant au-dessus de 340°C.

- 15 La charge peut être par exemple des LCO (light cycle oil), des distillats atmosphériques, des distillats sous vide par exemple gasoils issus de la distillation directe du brut ou d'unités de conversion telles que le FCC, le coker ou la viscoréduction, ainsi que des charges provenant d'unités d'extraction d'aromatiques des bases d'huile lubrifiante ou issues du déparaffinage au solvant des bases d'huile lubrifiante, ou encore des distillats provenant de procédés de désulfuration ou d'hydroconversion en lit fixe ou en lit bouillonnant de RAT (résidus atmosphériques) et/ou de RSV (résidus sous vide) et/ou
- 20 d'huiles désasphaltées, ou encore la charge peut être une huile désasphaltée, ou encore tout mélange des charges précédemment citées. La liste ci-dessus n'est pas limitative. Les paraffines issues du procédé Fischer-Tropsch sont exclues. En général, les charges ont un point d'ébullition T5 supérieur à 340°C, et mieux encore supérieur à 370°C, c'est à dire que 95% des composés présents dans la charge ont un point d'ébullition supérieur à 340°C, et mieux encore supérieur à 370°C.

- 25 La teneur en azote des charges traitées dans les procédés selon l'invention est usuellement supérieure à 500 ppm, de préférence comprise entre 500 et 5000 ppm poids, de manière plus préférée entre 700 et 4000 ppm poids et de manière encore plus préférée entre 1000 et 4000 ppm, et la teneur en soufre entre 0,01 et 5% poids, plus généralement entre 0,2 et 4%.

- 30 La teneur en métaux est généralement inférieure à 2 ppm et de préférence inférieure à 1ppm Ni+V maximum. La teneur en asphaltènes au C7 est généralement inférieure à 5000 ppm, de préférence inférieure à 1000 ppm et de manière plus préférée inférieure à 200 ppm.

- 35 Préalablement à l'injection de la charge, les catalyseurs utilisés dans le procédé selon la présente invention sont de préférence soumis préalablement à un traitement de sulfuration permettant de

transformer, au moins en partie, les espèces métalliques en sulfure avant leur mise en contact avec la charge à traiter. Ce traitement d'activation par sulfuration est bien connu de l'Homme du métier et peut être effectué par toute méthode déjà décrite dans la littérature soit in-situ, c'est-à-dire dans le réacteur, soit ex-situ.

5

Une méthode de sulfuration classique bien connue de l'homme du métier consiste à chauffer en présence d'hydrogène sulfuré (pur ou par exemple sous flux d'un mélange hydrogène/hydrogène sulfuré) à une température comprise entre 150 et 800°C, de préférence entre 250 et 600°C, généralement dans une zone réactionnelle à lit traversé.

10

Les conditions opératoires de l'hydrocraquage telles que température, pression, taux de recyclage d'hydrogène, vitesse spatiale horaire, pourront être très variables en fonction de la nature de la charge, de la qualité des produits désirés et des installations dont dispose le raffineur. Le catalyseur d'hydrocraquage est mis en contact, en présence d'hydrogène, avec les charges décrites précédemment, à une température supérieure à 200°C, souvent comprise entre 250 et 480°C, avantageusement comprise entre 320 et 450°C, de préférence entre 330 et 435°C, sous une pression supérieure à 1 MPa, souvent comprise entre 2 et 25 MPa, de manière préférée entre 3 et 20 MPa, la vitesse spatiale étant comprise entre 0,1 et 20h<sup>-1</sup> et de préférence 0,1-6h<sup>-1</sup>, de préférence, 0,2-3h<sup>-1</sup>, et la quantité d'hydrogène introduite est telle que le rapport volumique litre d'hydrogène / litre d'hydrocarbure soit compris entre 80 et 5000l/l et le plus souvent entre 100 et 2000 l/l.

15

20

Ces conditions opératoires utilisées dans le procédé selon l'invention permettent d'atteindre des conversions par passe, en produits ayant des points d'ébullition inférieurs à 340°C, et mieux inférieurs à 370°C, supérieures à 15% et de manière encore plus préférée comprises entre 20 et 95%.

25

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée.

#### Exemple 1 : Préparation et mise en forme d'une matrice silico-aluminique MA1

On prépare un précurseur de matrice MA1 de la façon suivante : dans un premier temps une solution d'acide sulfurique 30% est ajoutée à une solution de silicate de sodium. La quantité d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est définie de manière à travailler à un taux de neutralisation fixé. L'addition se fait en deux minutes sous une agitation de 600 tours/minutes. La température de synthèse est de 60°C. La durée de mûrissement a été fixée à 30 minutes. L'agitation est maintenue à 600 tours/minutes, la température est celle de l'étape précédente. Puis, on ajoute Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (500 ml), la concentration est fixée par la teneur en alumine désirée. Le pH n'est pas régulé et est fixé par la teneur en alumine désirée. L'ajout

30

35

se fait en 10 minutes. L'agitation est toujours fixée à 600 tours/minute, la température est la même que celle des étapes précédentes. Puis, on ajoute l'ammoniaque. Le gel obtenu est filtré par déplacement. Le lavage se fait à l'eau à 60°C, 3 kg d'eau par kg de solide contenu dans le gel. Puis un échange au nitrate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (138,5 g/l) à 60°C et 1,5 l par kg de solide contenu dans le gel est effectué. Enfin, un lavage supplémentaire à l'eau à 60°C est fait par déplacement, 3 kg d'eau par kg de solide contenu dans le gel. Le gel issu de cette étape est mélangé avec de la poudre de boehmite Pural de façon à ce que la composition finale en produit anhydre soit, à ce stade de la synthèse, égale à 50%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -50%  $\text{SiO}_2$ .

Le malaxage se fait sur un malaxeur bras en Z. L'extrusion est réalisée par passage de la pâte au travers d'une filière munie d'orifices de diamètre 1,4 mm. Les extrudés ainsi obtenus sont séchés à 150°C, calcinés à 550°C, puis calcinés à 700°C en présence de vapeur d'eau.

Les caractéristiques de la matrice sont les suivantes :

La composition de la matrice MA1 est de 50,12 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 49,88 %  $\text{SiO}_2$ .

La surface BET de la matrice de 254  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Le volume poreux total, mesuré par adsorption d'azote, est de 0,43 ml/g.

Le diamètre poreux moyen, mesuré par porosimétrie au mercure, est de 65 Å.

Le rapport entre le volume V2, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre le  $D_{\text{moyen}} - 30$  Å et le  $D_{\text{moyen}} + 30$  Å sur le volume mercure total est de 0,91.

Le volume V3, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètres supérieurs à  $D_{\text{moyen}} + 30$  Å est de 0,03 ml/g.

Le volume V6, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètres supérieurs à  $D_{\text{moyen}} + 15$  Å est de 0,047 ml/g,

Le rapport entre la surface adsorption et la surface BET est de 0,76.

Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 140 Å est de 0,015 ml/g,

Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 160 Å est de 0,013 ml/g,

Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 200 Å est 0,011 ml/g,

Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, est compris dans les pores de diamètre supérieurs à 500 Å est de 0,001 ml/g,

Le diagramme de diffraction X contient les raies principales caractéristiques de l'alumine gamma et notamment il contient les pics à un d compris entre 1,39 à 1,40 Å et à un d compris entre 1,97 Å à 2,00 Å.

La teneur en sodium atomique est de 310 +/- 20 ppm. La teneur en soufre atomique est de 1500 ppm.

Les spectres RMN MAS du solide de  $^{27}\text{Al}$  de la matrice montrent deux massifs de pics distincts. Un premier type d'aluminium dont le maximum résonne vers 10 ppm s'étend entre -100 et 20 ppm. La position du maximum suggère que ces espèces sont essentiellement de type  $\text{Al}_{\text{VI}}$  (octaédrique). Un deuxième type d'aluminium minoritaire dont le maximum résonne vers 60 ppm s'étend entre 20 et 100 ppm. Ce massif peut être décomposé en au moins deux espèces. L'espèce prédominante de ce massif correspondrait aux atomes d' $\text{Al}_{\text{IV}}$  (tétraédrique). La proportion des  $\text{Al}_{\text{VI}}$  octaédriques est de 67%.

La matrice contient deux zones silico-aluminiques, les dites zones ayant des rapports Si/Al inférieurs ou supérieurs au rapport Si/Al global déterminé par fluorescence X. L'une des zones a un rapport Si/Al déterminé par MET de 0,7 et l'autre zone a un rapport Si/Al déterminé par MET de 0,98.

Le rapport B/L de la matrice est égal à 0.12.

#### Exemple 2 : Préparation et mise en forme d'une matrice silico-aluminique MA2

On prépare un hydrate d'alumine selon les enseignements du brevet US 3 124 418. Après filtration, le précipité fraîchement préparé est mélangé avec une solution d'acide silicique préparé par échange sur résine décationisante. Les proportions des deux solutions sont ajustées de manière à atteindre une composition de 70 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 30 %  $\text{SiO}_2$  sur le support final. Ce mélange est rapidement homogénéisé dans un broyeur colloïdal commercial en présence d'acide nitrique de façon que la teneur en acide nitrique de la suspension en sortie de broyeur soit de 8% rapportée au solide mixte silice-alumine. Puis, la suspension est séchée classiquement dans un atomiseur de manière conventionnelle de 300°C à 60°C. La poudre ainsi préparée est mise en forme dans un bras en Z en présence de 8% d'acide nitrique par rapport au produit anhydre. L'extrusion est réalisée par passage de la pâte au travers d'une filière munie d'orifices de diamètre 1,4 mm. Les extrudés ainsi obtenus sont séchés à 150°C, puis calcinés à 550°C, puis calcinés à 750°C en présence de vapeur d'eau.

Les caractéristiques de la matrice MA2 sont les suivantes :

La composition en silice-alumine est de 69,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et de 30,5%  $\text{SiO}_2$ .

La surface BET est de 250  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Le volume poreux total, mesuré par adsorption d'azote, est de 0,45 ml/g.

Le diamètre poreux moyen, mesuré par porosimétrie au mercure, est de 70 Å.

Le rapport entre le volume V2, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre le  $D_{\text{moyen}} - 30$  Å et le  $D_{\text{moyen}} + 30$  Å sur le volume mercure total est de 0,9.

Le volume V3, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètres supérieurs à  $D_{\text{moyen}} + 30$  Å est de 0,021ml/g.



- Le volume V6, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètres supérieurs à  $D_{\text{moyen}} + 15 \text{ \AA}$  est de 0,035 ml/g,
- Le rapport entre la surface adsorption et la surface BET est de 0,82.
- Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 140  $\text{\AA}$  est de 0,015 ml/g,
- 5 Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 160  $\text{\AA}$  est de 0,01 ml/g,
- Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 200  $\text{\AA}$  est 0,007ml/g,
- 10 Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, est compris dans les pores de diamètre supérieurs à 500  $\text{\AA}$  est de 0,001 ml/g,
- Le diagramme de diffraction X contient les raies principales caractéristiques de l'alumine gamma et notamment il contient les pics à un d compris entre 1,39 à 1,40  $\text{\AA}$  et à un d compris entre 1,97  $\text{\AA}$  à 2,00  $\text{\AA}$ .
- 15 La teneur en sodium atomique est de 250 +/- 20 ppm. La teneur en soufre atomique est de 2000 ppm.
- Les spectres RMN MAS du solide de  $^{27}\text{Al}$  de la matrice montrent deux massifs de pics distincts. Un premier type d'aluminium dont le maximum résonne vers 10 ppm s'étend entre -100 et 20 ppm. La position du maximum suggère que ces espèces sont essentiellement de type  $\text{Al}_{\text{VI}}$  (octaédrique), Un
- 20 deuxième type d'aluminium minoritaire dont le maximum résonne vers 60 ppm s'étend entre 20 et 100 ppm. Ce massif peut être décomposé en au moins deux espèces. L'espèce prédominante de ce massif correspondrait aux atomes d' $\text{Al}_{\text{IV}}$  (tétraédrique). La proportion des  $\text{Al}_{\text{VI}}$  octaédriques est de 69%.
- La matrice contient une seule zone silico-aluminique avec un rapport Si/Al déterminé par microsonde
- 25 en MET de 0,37.
- Le rapport B/L de la matrice est égal à 0.11.

### Exemple 3 : Préparation et mise en forme d'une matrice silico-aluminique MA3

- 30 La poudre d'hydroxyde d'aluminium a été préparée selon le procédé décrit dans le brevet WO 00/01617. La taille des particules moyenne des particules d'hydroxyde d'aluminium mesurée par granulométrie laser est de 40 microns. Cette poudre est mélangée à un sol de silice préparé par échange sur résine décationisante, puis filtré sur résine de porosité 2. Les concentrations en sol de silice et en poudre d'hydroxyde d'aluminium sont ajustées de manière à obtenir une composition finale
- 35 de 60%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et de 40%  $\text{SiO}_2$ . La mise en forme est réalisée en présence de 15 % d'acide nitrique par rapport au produit anhydre. Le malaxage se fait sur un malaxeur bras en Z. L'extrusion est réalisée

par passage de la pâte au travers d'une filière munie d'orifices de diamètre 1,4 mm. Les extrudés ainsi obtenus sont séchés à 150°C, puis calcinés à 550°C, puis calcinés à 750°C en présence de vapeur d'eau.

- 5 Les caractéristiques de la matrice sont les suivantes :
- La composition de la matrice en silice-alumine est de 59,7%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et de 40,3%  $\text{SiO}_2$ .
- La surface BET est de 248  $\text{m}^2/\text{g}$ .
- Le volume poreux total, mesuré par adsorption d'azote, est de 0,46 ml/g
- Le diamètre poreux moyen, mesuré par porosimétrie au mercure, est de 69 Å.
- 10 Le rapport entre le volume V2, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre le  $D_{\text{moyen}} - 30$  Å et le  $D_{\text{moyen}} + 30$  Å sur le volume mercure total est de 0,9.
- Le volume V3, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à  $D_{\text{moyen}} + 30$  Å est de 0,022 ml/g.
- Le volume V6, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à
- 15  $D_{\text{moyen}} + 15$  Å est de 0,031 ml/g,
- Le rapport entre la surface adsorption et la surface BET est de 0,83.
- Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à 140 Å est de 0,012 ml/g,
- Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre
- 20 supérieur à 160 Å est de 0,0105 ml/g,
- Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à 200 Å est de 0,0065 ml/g,
- Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, est compris dans les pores de diamètre supérieur à 500 Å est de 0,001 ml/g,
- 25 Le diagramme de diffraction X contient les raies principales caractéristiques de l'alumine gamma et notamment il contient les pics à un d compris entre 1,39 à 1,40 Å et à un d compris entre 1,97 Å à 2,00 Å .
- La teneur en sodium atomique est de 200 +/- 20 ppm. La teneur en soufre atomique est de 800 ppm.
- Les spectres RMN MAS du solide de  $^{27}\text{Al}$  de la matrice montrent deux massifs de pics distincts. Un
- 30 premier type d'aluminium dont le maximum résonne vers 10 ppm s'étend entre -100 et 20 ppm. La position du maximum suggère que ces espèces sont essentiellement de type  $\text{Al}_{\text{VI}}$  (octaédrique). Un deuxième type d'aluminium minoritaire dont le maximum résonne vers 60 ppm s'étend entre 20 et 100 ppm. Ce massif peut être décomposé en au moins deux espèces. L'espèce prédominante de ce massif correspondrait aux atomes d' $\text{Al}_{\text{IV}}$  (tétraédrique). La proportion des  $\text{Al}_{\text{VI}}$  octaédriques est de
- 35 70%.

La matrice contient deux zones silico-aluminiques, les dites zones ayant des rapports Si/Al inférieurs ou supérieurs au rapport Si/Al global déterminé par fluorescence X. L'une des zones a un rapport Si/Al déterminé par MET de 0.22 et l'autre zone a un rapport Si/Al déterminé par MET de 0,85 .  
Le rapport B/L de la matrice est égal à 0.12.

5

#### Exemple 4 : Préparation et mise en forme d'une matrice silico-aluminique (MA4)

La matrice MA4 est obtenue de la manière suivante.

10 Les gels de silice-alumine sont préparés en mélangeant du silicate de soude et de l'eau, en envoyant ce mélange sur une résine échangeuse d'ion. On ajoute une solution d'hexahydrate de chlorure d'aluminium dans l'eau au sol de silice décationisé. Afin d'obtenir un gel, on ajoute de l'ammoniaque, on filtre ensuite le précipité et on effectue un lavage avec une solution d'eau et d'ammoniaque concentrée jusqu'à que la conductivité de l'eau de lavage soit constante. Le gel issu de cette étape est  
15 mélangé avec de la poudre de boehmite Pural de façon à ce que la composition finale du support mixte en produit anhydre soit, à ce stade de la synthèse, égale à 60%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -40%  $\text{SiO}_2$ . Cette suspension est passée dans un broyeur colloïdal en présence d'acide nitrique. La teneur en acide nitrique rajouté est ajustée de manière que le pourcentage en sortie de broyeur d'acide nitrique soit de 8% rapporté à la masse d'oxyde mixte solide. Ce mélange est ensuite filtré afin de diminuer la  
20 quantité d'eau du gâteau mixte. Puis, le gâteau est malaxé en présence de 10% d'acide nitrique puis extrudé. Le malaxage se fait sur un malaxeur bras en Z. L'extrusion est réalisée par passage de la pâte au travers d'une filière munie d'orifices de diamètre 1,4 mm. Les extrudés ainsi obtenus sont séchés à 150°C, puis calcinés à 550°C, puis calcinés à 700°C en présence de vapeur d'eau.

Les caractéristiques de la matrice MA4 sont les suivantes :

25 La composition de la matrice en silice-alumine est 60,7%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et de 39,3%  $\text{SiO}_2$ .

La surface BET est de 258  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Le volume poreux total, mesuré par adsorption d'azote, est de 0,47 ml/g

Le diamètre poreux moyen, mesuré par porosimétrie au mercure, est de 69 Å.

Le rapport entre le volume V2, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre le  $D_{\text{moyen}} - 30$  Å et

30 le  $D_{\text{moyen}} + 30$  Å sur le volume mercure total est de 0,89.

Le volume V3, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètres supérieurs à  $D_{\text{moyen}} + 30$  Å est de 0,032 ml/g.

Le volume V6, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètres supérieurs à  $D_{\text{moyen}} + 15$  Å est de 0,041 ml/g,

35 Le rapport entre la surface adsorption et la surface BET est de 0,83.

- Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 140 Å est de 0,012 ml/g,
- Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 160 Å est de 0,0082 ml/g,
- 5 Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 200 Å est de 0,0063 ml/g,
- Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, est compris dans les pores de diamètre supérieurs à 500 Å est de 0,001 ml/g,
- 10 Le diagramme de diffraction X contient les raies principales caractéristiques de l'alumine gamma et notamment il contient les pics à un d compris entre 1,39 à 1,40 Å et à un d compris entre 1,97 Å à 2,00 Å .
- La teneur en sodium atomique est de 200 +/- 20 ppm. La teneur en soufre atomique est de 800 ppm. Les spectres RMN MAS du solide de  $^{27}\text{Al}$  de la matrice montrent deux massifs de pics distincts. Un premier type d'aluminium dont le maximum résonne vers 10 ppm s'étend entre -100 et 20 ppm. La position du maximum suggère que ces espèces sont essentiellement de type  $\text{Al}_{\text{VI}}$  (octaédrique). Un
- 15 deuxième type d'aluminium minoritaire dont le maximum résonne vers 60 ppm s'étend entre 20 et 100 ppm. Ce massif peut être décomposé en au moins deux espèces. L'espèce prédominante de ce massif correspondrait aux atomes d' $\text{Al}_{\text{IV}}$  (tétraédrique). La proportion des  $\text{Al}_{\text{VI}}$  octaédriques est de 70%.
- 20 La matrice contient une seule zone silico-aluminique avec un rapport Si/Al déterminé par microsonde en MET de 0,63.
- Le rapport B/L de la matrice est égal à 0.11.

Exemple 5 : Préparation des supports de catalyseurs d'hydrocraquage selon l'invention (SU5 à SU8)

- 25 On utilise une zéolithe Z1 de rapport Si/Al mesuré par FX de 14.7, de rapport Si/Al de charpente mesuré par RMN de 19, de teneur en sodium de 260 ppm, de paramètre de maille  $a = 24.29 \text{ \AA}$ , de taux de cristallinité de 88% et de surface BET égale à 838  $\text{m}^2/\text{g}$ .
- On mélange ensuite 5 g de zéolithe Z1 décrite ci-dessus et 95 g des précurseurs des matrices MA1 à MA4 rapportés en matière solide tels que décrits ci-dessus. Ce mélange se fait avant l'introduction
- 30 dans l'extrudeuse. La poudre de zéolithe est préalablement mouillée et ajoutée à la suspension de matrice en présence d'acide nitrique à 66% (7% poids d'acide par gramme de gel sec) puis malaxée pendant 15 minutes. A l'issue de ce malaxage, la pâte obtenue est passée à travers une filière ayant des orifices cylindriques de diamètre égal à 1,4 mm. Les extrudés sont ensuite séchés une nuit à
- 35 120°C sous air puis calcinés à 550°C sous air, puis calcinés à 700°C en présence de vapeur d'eau. On obtient ainsi les supports SU5 à SU8 contenant 5% de zéolithe Z1 rapportés en masse anhydre.

Les caractéristiques des supports selon l'invention sont :

Pour le support SU5, la composition de la matrice du support est de 50,1 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 49,9 %  $\text{SiO}_2$ .

La surface BET du support de 280  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Le volume poreux total, mesuré par adsorption d'azote, est de 0,418  $\text{ml/g}$ .

5 Le diamètre poreux moyen, mesuré par porosimétrie au mercure, est de 64 Å.

Le rapport entre le volume V2, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre le  $D_{\text{moyen}} - 30$  Å et le  $D_{\text{moyen}} + 30$  Å sur le volume mercure total est de 0,91.

Le volume V3, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètres supérieurs à  $D_{\text{moyen}} + 30$  Å est de 0,03  $\text{ml/g}$ .

10 Le volume V6, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètres supérieurs à  $D_{\text{moyen}} + 15$  Å est de 0,047  $\text{ml/g}$ ,

Le rapport entre la surface adsorption et la surface BET est de 0,76.

Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 140 Å est de 0,014  $\text{ml/g}$ ,

15 Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 160 Å est de 0,012  $\text{ml/g}$ ,

Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 200 Å est 0,010  $\text{ml/g}$ ,

Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, est compris dans les pores de diamètre supérieurs à 500 Å est de 0,001  $\text{ml/g}$ ,

20 La densité de remplissage tassée du support est de 0.795  $\text{g/cm}^3$

Le diagramme de diffraction X contient :

- les raies principales caractéristiques de l'alumine gamma et notamment il contient les pics à un d compris entre 1,39 à 1,40 Å et à un d compris entre 1,97 Å à 2,00 Å

25 - les raies caractéristiques de la zéolithe Z1 introduite.

La teneur en sodium atomique est de 290 +/- 20 ppm. La teneur en soufre atomique est de 1500 ppm.

Pour le support SU6, les caractéristiques des supports sont les suivantes : la composition en silice-alumine de la matrice du support est de 69,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et de 30,5%  $\text{SiO}_2$ .

30 La surface BET est de 279  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Le volume poreux total, mesuré par adsorption d'azote, est de 0,437  $\text{ml/g}$ .

Le diamètre poreux moyen, mesuré par porosimétrie au mercure, est de 69 Å.

Le rapport entre le volume V2, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre le  $D_{\text{moyen}} - 30$  Å et le  $D_{\text{moyen}} + 30$  Å sur le volume mercure total est de 0,9.

35 Le volume V3, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètres supérieurs à  $D_{\text{moyen}} + 30$  Å est de 0,020 $\text{ml/g}$ .

Le volume V6, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètres supérieurs à  $D_{\text{moyen}} + 15 \text{ \AA}$  est de 0,034 ml/g,

Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 140  $\text{\AA}$  est de 0,015 ml/g,

- 5 Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 160  $\text{\AA}$  est de 0,01 ml/g,

Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 200  $\text{\AA}$  est 0,068 ml/g,

- 10 Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, est compris dans les pores de diamètre supérieurs à 500  $\text{\AA}$  est de 0,001 ml/g,

La densité de remplissage tassée du support est de 0.797 g/cm<sup>3</sup>.

Le diagramme de diffraction X contient :

- les raies principales caractéristiques de l'alumine gamma et notamment il contient les pics à un d compris entre 1,39 à 1,40  $\text{\AA}$  et à un d compris entre 1,97  $\text{\AA}$  à 2,00  $\text{\AA}$ .
- 15 - les raies caractéristiques de la zéolithe Z2.

La teneur en sodium atomique est de 240 +/- 20 ppm. La teneur en soufre atomique est de 1900 ppm.

Les caractéristiques du support SU 7 sont les suivantes :

- 20 La composition de la matrice en silice-alumine est de 59,7%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et de 40,3%  $\text{SiO}_2$ .

La surface BET est de 283 m<sup>2</sup>/g.

Le volume poreux total, mesuré par adsorption d'azote, est de 0,45 ml/g

Le diamètre poreux moyen, mesuré par porosimétrie au mercure, est de 68  $\text{\AA}$ .

- Le rapport entre le volume V2, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre le  $D_{\text{moyen}} - 30 \text{ \AA}$  et le  $D_{\text{moyen}} + 30 \text{ \AA}$  sur le volume mercure total est de 0,9.

- 25 Le volume V3, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à  $D_{\text{moyen}} + 30 \text{ \AA}$  est de 0,021 ml/g.

Le volume V6, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à  $D_{\text{moyen}} + 15 \text{ \AA}$  est de 0,030 ml/g,

- 30 Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à 140  $\text{\AA}$  est de 0,012 ml/g,

Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à 160  $\text{\AA}$  est de 0,010 ml/g,

- 35 Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à 200  $\text{\AA}$  est de 0,063 ml/g,

Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, est compris dans les pores de diamètre supérieur à 500 Å est de 0,001 ml/g,

Le diagramme de diffraction X contient :

- les raies principales caractéristiques de l'alumine gamma et notamment il contient les pics à un d compris entre 1,39 à 1,40 Å et à un d compris entre 1,97 Å à 2,00 Å ,
- les raies principales caractéristiques de la zéolithe Z1.

La teneur en sodium atomique est de 190 +/- 20 ppm. La teneur en soufre atomique est de 800 ppm.

La densité de remplissage tassée du support est de 0.79 g/cm<sup>3</sup>.

10 Les caractéristiques du support SU8 sont les suivantes :

La composition de la matrice du support en silice-alumine est 60,7% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de 39,3% SiO<sub>2</sub>.

La surface BET est de 287 m<sup>2</sup>/g.

Le volume poreux total, mesuré par adsorption d'azote, est de 0,46 ml/g

Le diamètre poreux moyen, mesuré par porosimétrie au mercure, est de 68 Å.

15 Le rapport entre le volume V2, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre le D<sub>moyen</sub> - 30 Å et le D<sub>moyen</sub> + 30 Å sur le volume mercure total est de 0,89.

Le volume V3, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètres supérieurs à D<sub>moyen</sub> + 30 Å est de 0,031 ml/g.

Le volume V6, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètres supérieurs

20 à D<sub>moyen</sub> + 15 Å est de 0,040 ml/g,

Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 140 Å est de 0,012 ml/g,

Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 160 Å est de 0,008 ml/g,

25 Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 200 Å est de 0,006 ml/g,

Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, est compris dans les pores de diamètre supérieurs à 500 Å est de 0,001 ml/g,

La densité de remplissage tassée du support est de 0.795 g/cm<sup>3</sup>.

30 Le diagramme de diffraction X contient :

- les raies principales caractéristiques de l'alumine gamma et notamment il contient les pics à un d compris entre 1,39 à 1,40 Å et à un d compris entre 1,97 Å à 2,00 Å ,
- les raies principales caractéristiques de la zéolithe Z1.

35 La teneur en sodium atomique est de 200 +/- 20 ppm. La teneur en soufre atomique est de 800 ppm.

Exemple 6 : Préparation des supports de catalyseurs d'hydrocraquage selon l'invention (SU9 à SU12)

5 On utilise une zéolithe Z2 de rapport Si/Al mesuré par FX de 73, de teneur en sodium de 102 ppm, de paramètre de maille  $a = 24.15 \text{ \AA}$ , de taux de cristallinité de 44% et de surface BET égale à  $783 \text{ m}^2/\text{g}$ .

10 On mélange ensuite 5 g de zéolithe Z2 décrite ci-dessus et 10 g des précurseurs des supports MA1 à MA4 décrits ci-dessus. Ce mélange se fait avant l'introduction dans l'extrudeuse. La poudre de zéolithe est préalablement mouillée et ajouté à la suspension de matrice en présence d'acide nitrique à 66% (7% poids d'acide par gramme de gel sec) puis malaxé pendant 15 minutes. A l'issue de ce malaxage, la pâte obtenue est passée à travers une filière ayant des orifices cylindriques de diamètre égal à 1,4 mm. Les extrudés sont ensuite séchés une nuit à  $120^\circ\text{C}$  sous air puis calcinés à  $550^\circ\text{C}$  sous air, puis calcinés à  $700^\circ\text{C}$  en présence de vapeur d'eau.

On obtient ainsi les supports SU9 à SU12.

15 Les caractéristiques des supports selon l'invention sont :

Pour le support SU9, la composition de la matrice du support est de 50,1 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 49,9 %  $\text{SiO}_2$ .

La surface BET du support de  $283 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Le volume poreux total, mesuré par adsorption d'azote, est de  $0,418 \text{ ml/g}$ .

Le diamètre poreux moyen, mesuré par porosimétrie au mercure, est de  $64 \text{ \AA}$ .

20 Le rapport entre le volume V2, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre le  $D_{\text{moyen}} - 30 \text{ \AA}$  et le  $D_{\text{moyen}} + 30 \text{ \AA}$  sur le volume mercure total est de 0,91.

Le volume V3, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètres supérieurs à  $D_{\text{moyen}} + 30 \text{ \AA}$  est de  $0,03 \text{ ml/g}$ .

25 Le volume V6, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètres supérieurs à  $D_{\text{moyen}} + 15 \text{ \AA}$  est de  $0,047 \text{ ml/g}$ ,

Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à  $140 \text{ \AA}$  est de  $0,014 \text{ ml/g}$ ,

Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à  $160 \text{ \AA}$  est de  $0,012 \text{ ml/g}$ ,

30 Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à  $200 \text{ \AA}$  est  $0,010 \text{ ml/g}$ ,

Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, est compris dans les pores de diamètre supérieurs à  $500 \text{ \AA}$  est de  $0,001 \text{ ml/g}$ ,

La densité de remplissage tassée du support est de  $0.795 \text{ g/cm}^3$

35 Le diagramme de diffraction X contient :



- les raies principales caractéristiques de l'alumine gamma et notamment il contient les pics à un d compris entre 1,39 à 1,40 Å et à un d compris entre 1,97 Å à 2,00 Å
  - les raies caractéristiques de la zéolithe Z2 introduite.
- La teneur en sodium atomique est de 290 +/- 20 ppm. La teneur en soufre atomique est de 1500 ppm.

5

Pour le support SU10, les caractéristiques des supports sont les suivantes : la composition en silice-alumine de la matrice du support est de 69,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et de 30,5%  $\text{SiO}_2$ .

La surface BET est de 279  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Le volume poreux total, mesuré par adsorption d'azote, est de 0,438 ml/g.

10 Le diamètre poreux moyen, mesuré par porosimétrie au mercure, est de 69 Å.

Le rapport entre le volume V2, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre le  $D_{\text{moyen}} - 30$  Å et le  $D_{\text{moyen}} + 30$  Å sur le volume mercure total est de 0,9.

Le volume V3, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètres supérieurs à  $D_{\text{moyen}} + 30$  Å est de 0,020 ml/g.

15 Le volume V6, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètres supérieurs à  $D_{\text{moyen}} + 15$  Å est de 0,034 ml/g,

Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 140 Å est de 0,015 ml/g,

Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 160 Å est de 0,013 ml/g,

20 Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 200 Å est 0,0068 ml/g,

Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, est compris dans les pores de diamètre supérieurs à 500 Å est de 0,001 ml/g,

25 La densité de remplissage tassée du support est de 0.79  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

Le diagramme de diffraction X contient :

- les raies principales caractéristiques de l'alumine gamma et notamment il contient les pics à un d compris entre 1,39 à 1,40 Å et à un d compris entre 1,97 Å à 2,00 Å .
- les raies caractéristiques de la zéolithe Z2.

30 La teneur en sodium atomique est de 240 +/- 20 ppm. La teneur en soufre atomique est de 1900 ppm.

Les caractéristiques du support SU 11 sont les suivantes :

La composition de la matrice en silice-alumine est de 59,7%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et de 40,3%  $\text{SiO}_2$ .

35 La surface BET est de 275  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Le volume poreux total, mesuré par adsorption d'azote, est de 0,45 ml/g

Le diamètre poreux moyen, mesuré par porosimétrie au mercure, est de 68 Å.

Le rapport entre le volume V2, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre le  $D_{\text{moyen}} - 30$  Å et le  $D_{\text{moyen}} + 30$  Å sur le volume mercure total est de 0,9.

Le volume V3, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à  $D_{\text{moyen}} + 30$  Å est de 0,021 ml/g.

Le volume V6, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à  $D_{\text{moyen}} + 15$  Å est de 0,030 ml/g,

Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à 140 Å est de 0,012 ml/g,

Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à 160 Å est de 0,010 ml/g,

Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à 200 Å est de 0,006 ml/g,

Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, est compris dans les pores de diamètre supérieur à 500 Å est de 0,001 ml/g,

La densité de remplissage tassée du support est de 0.795 g/cm<sup>3</sup>.

Le diagramme de diffraction X contient :

- les raies principales caractéristiques de l'alumine gamma et notamment il contient les pics à un d compris entre 1,39 à 1,40 Å et à un d compris entre 1,97 Å à 2,00 Å ,

- les raies principales caractéristiques de la zéolithe Z2.

La teneur en sodium atomique est de 190 +/- 20 ppm. La teneur en soufre atomique est de 800 ppm.

Les caractéristiques du support SU12 sont les suivantes :

La composition de la matrice du support en silice-alumine est 60,7% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de 39,3% SiO<sub>2</sub>.

La surface BET est de 284 m<sup>2</sup>/g.

Le volume poreux total, mesuré par adsorption d'azote, est de 0,46 ml/g

Le diamètre poreux moyen, mesuré par porosimétrie au mercure, est de 68 Å.

Le rapport entre le volume V2, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre le  $D_{\text{moyen}} - 30$  Å et le  $D_{\text{moyen}} + 30$  Å sur le volume mercure total est de 0,89.

Le volume V3, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètres supérieurs à  $D_{\text{moyen}} + 30$  Å est de 0,031 ml/g.

Le volume V6, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètres supérieurs à  $D_{\text{moyen}} + 15$  Å est de 0,040 ml/g,

Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 140 Å est de 0,012 ml/g,

Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 160 Å est de 0,008 ml/g,

Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 200 Å est de 0,006 ml/g,

5 Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, est compris dans les pores de diamètre supérieurs à 500 Å est de 0,001 ml/g,

La densité de remplissage tassée du support est de 0.79 g/cm<sup>3</sup>.

Le diagramme de diffraction X contient :

10 - les raies principales caractéristiques de l'alumine gamma et notamment il contient les pics à un d compris entre 1,39 à 1,40 Å et à un d compris entre 1,97 Å à 2,00 Å ,

- les raies principales caractéristiques de la zéolithe Z2.

La teneur en sodium atomique est de 200 +/- 20 ppm. La teneur en soufre atomique est de 800 ppm.

15 Exemple 7 : Préparation des supports de catalyseurs d'hydrocraquage selon l'invention (SU13 à SU16)

On utilise une zéolithe Z3 telle que décrite dans la demande de brevet US 5601798. On prépare cette zéolithe selon la méthode décrite dans l'exemple 52 tableau 16. Le volume mésoporeux obtenu est 0.36 cm<sup>3</sup>/g. Le paramètre de maille a est 24.34 Å et le taux de cristallinité de 75%. On mélange ensuite 5 g de zéolithe Z3 décrite ci-dessus et 95 g des matrices précurseurs des supports MA1 à 20 MA4 rapportés en matière solide tels que décrits ci-dessus. Ce mélange se fait avant l'introduction dans l'extrudeuse. La poudre de zéolithe est préalablement mouillée et ajouté à la suspension de matrice en présence d'acide nitrique à 66% (7% poids d'acide par gramme de gel sec) puis malaxé pendant 15 minutes. A l'issue de ce malaxage, la pâte obtenue est passée à travers une filière ayant des orifices cylindriques de diamètre égal à 1,4 mm. Les extrudés sont ensuite séchés une nuit à 25 120°C sous air puis calcinés à 550°C sous air, puis calcinés à 700°C en présence de vapeur d'eau.

On obtient ainsi les supports SU13 à SU16.

Les caractéristiques des supports selon l'invention sont :

30 Pour le support SU13, la composition de la matrice du support est de 50,1 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- 49,9 % SiO<sub>2</sub>.

La surface BET du support est de 280 m<sup>2</sup>/g.

Le volume poreux total, mesuré par adsorption d'azote, est de 0,425 ml/g.

Le diamètre poreux moyen, mesuré par porosimétrie au mercure, est de 64 Å.

Le rapport entre le volume V2, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre le D<sub>moyen</sub> - 30 Å et

35 le D<sub>moyen</sub> + 30 Å sur le volume mercure total est de 0,91.

- Le volume V3, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à  $D_{\text{moyen}} + 30 \text{ \AA}$  est de 0,03 ml/g.
- Le volume V6, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à  $D_{\text{moyen}} + 15 \text{ \AA}$  est de 0,047 ml/g,
- 5 Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à 140  $\text{\AA}$  est de 0,015 ml/g,
- Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à 160  $\text{\AA}$  est de 0,013 ml/g,
- 10 Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à 200  $\text{\AA}$  est 0,011 ml/g,
- Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, est compris dans les pores de diamètre supérieur à 500  $\text{\AA}$  est de 0,001 ml/g,
- La densité de remplissage tassée du support est de 0.79 g/cm<sup>3</sup>.
- Le diagramme de diffraction X contient :
- 15 - les raies principales caractéristiques de l'alumine gamma et notamment il contient les pics à un d compris entre 1,39 à 1,40  $\text{\AA}$  et à un d compris entre 1,97  $\text{\AA}$  à 2,00  $\text{\AA}$
- les raies principales caractéristiques de la zéolithe Z3.
- La teneur en sodium atomique est de 290 +/- 20 ppm. La teneur en soufre atomique est de 1500 ppm.
- 20 Pour le support SU14, les caractéristiques des supports sont les suivantes : la composition en silice-alumine de la matrice du support est de 69,5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de 30,5% SiO<sub>2</sub>.
- La surface BET est de 276 m<sup>2</sup>/g.
- Le volume poreux total, mesuré par adsorption d'azote, est de 0,438 ml/g.
- Le diamètre poreux moyen, mesuré par porosimétrie au mercure, est de 69  $\text{\AA}$ .
- 25 Le rapport entre le volume V2, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre le  $D_{\text{moyen}} - 30 \text{ \AA}$  et le  $D_{\text{moyen}} + 30 \text{ \AA}$  sur le volume mercure total est de 0,9.
- Le volume V3, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètres supérieurs à  $D_{\text{moyen}} + 30 \text{ \AA}$  est de 0,020ml/g.
- Le volume V6, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètres supérieurs à  $D_{\text{moyen}} + 15 \text{ \AA}$  est de 0,034 ml/g,
- 30 Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 140  $\text{\AA}$  est de 0,012 ml/g,
- Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 160  $\text{\AA}$  est de 0,010 ml/g,
- 35 Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 200  $\text{\AA}$  est 0,006 ml/g,

Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, est compris dans les pores de diamètre supérieurs à 500 Å est de 0,001 ml/g,

La densité de remplissage tassée du support est de 0.79 g/cm<sup>3</sup>.

Le diagramme de diffraction X contient :

- 5 - les raies principales caractéristiques de l'alumine gamma et notamment il contient les pics à un d compris entre 1,39 à 1,40 Å et à un d compris entre 1,97 Å à 2,00 Å .

- les raies caractéristiques de la zéolithe Z3.

La teneur en sodium atomique est de 240 +/- 20 ppm. La teneur en soufre atomique est de 1900 ppm.

10 Les caractéristiques du support SU 15 sont les suivantes :

La composition de la matrice en silice-alumine est de 59,7% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de 40,3% SiO<sub>2</sub>.

La surface BET est de 275 m<sup>2</sup>/g.

Le volume poreux total, mesuré par adsorption d'azote, est de 0,455 ml/g

- 15 Le diamètre poreux moyen, mesuré par porosimétrie au mercure, est de 68 Å.

Le rapport entre le volume V2, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre le D<sub>moyen</sub> - 30 Å et le D<sub>moyen</sub> + 30 Å sur le volume mercure total est de 0,9.

Le volume V3, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à D<sub>moyen</sub> + 30 Å est de 0,021 ml/g.

- 20 Le volume V6, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à D<sub>moyen</sub> + 15 Å est de 0,030 ml/g,

Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à 140 Å est de 0,012 ml/g,

- 25 Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à 160 Å est de 0,010 ml/g,

Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à 200 Å est de 0,006 ml/g,

Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à 500 Å est de 0,001 ml/g,

- 30 La densité de remplissage tassée du support est de 0.795 g/cm<sup>3</sup>.

Le diagramme de diffraction X contient :

- les raies principales caractéristiques de l'alumine gamma et notamment il contient les pics à un d compris entre 1,39 à 1,40 Å et à un d compris entre 1,97 Å à 2,00 Å ,

- les raies principales caractéristiques de la zéolithe Z3.

- 35 La teneur en sodium atomique est de 190 +/- 20 ppm. La teneur en soufre atomique est de 800 ppm.

Les caractéristiques du support SU16 sont les suivantes :

La composition de la matrice du support en silice-alumine est 60,7%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et de 39,3%  $\text{SiO}_2$ .

La surface BET est de  $284 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Le volume poreux total, mesuré par adsorption d'azote, est de  $0,46 \text{ ml/g}$

- 5 Le diamètre poreux moyen, mesuré par porosimétrie au mercure, est de  $68 \text{ \AA}$ .

Le rapport entre le volume V2, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre le  $D_{\text{moyen}} - 30 \text{ \AA}$  et le  $D_{\text{moyen}} + 30 \text{ \AA}$  sur le volume mercure total est de 0,89.

Le volume V3, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètres supérieurs à  $D_{\text{moyen}} + 30 \text{ \AA}$  est de  $0,031 \text{ ml/g}$ .

- 10 Le volume V6, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètres supérieurs à  $D_{\text{moyen}} + 15 \text{ \AA}$  est de  $0,040 \text{ ml/g}$ ,

Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à  $140 \text{ \AA}$  est de  $0,012 \text{ ml/g}$ ,

- 15 Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à  $160 \text{ \AA}$  est de  $0,008 \text{ ml/g}$ ,

Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à  $200 \text{ \AA}$  est de  $0,006 \text{ ml/g}$ ,

Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, est compris dans les pores de diamètre supérieurs à  $500 \text{ \AA}$  est de  $0,001 \text{ ml/g}$ ,

- 20 La densité de remplissage tassée du support est de  $0.79 \text{ g/cm}^3$ .

Le diagramme de diffraction X contient :

- les raies principales caractéristiques de l'alumine gamma et notamment il contient les pics à un d compris entre  $1,39$  à  $1,40 \text{ \AA}$  et à un d compris entre  $1,97 \text{ \AA}$  à  $2,00 \text{ \AA}$ ,
- les raies principales caractéristiques de la zéolithe Z3

- 25 La teneur en sodium atomique est de  $200 \pm 20 \text{ ppm}$ . La teneur en soufre atomique est de  $800 \text{ ppm}$ .

#### Exemple 8 : Préparation des supports de catalyseurs d'hydrocraquage selon l'invention (SU16 à SU20)

- 30 On utilise une zéolithe ZBM-30 est synthétisée selon le brevet BASF EP-A-46504 avec le structurant organique triéthylènetétramine. Puis elle est soumise à une calcination à  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  sous flux d'air sec durant 12 heures. La zéolithe H-ZBM-30 (forme acide) ainsi obtenue possède un rapport Si/Al de 45 et un rapport Na/Al inférieur à 0,001.

- 35 On mélange ensuite 5 g de zéolithe ZBM30 décrite ci-dessus et 95 g des précurseurs des supports SU1 à SU4 rapportés en matière solide tels que décrits ci-dessus. Ce mélange se fait avant l'introduction dans l'extrudeuse. La poudre de zéolithe est préalablement mouillée et ajouté à la suspension de matrice en présence d'acide nitrique à 66% (7% poids d'acide par gramme de gel sec)

puis malaxé pendant 15 minutes. A l'issue de ce malaxage, la pâte obtenue est passée à travers une filière ayant des orifices cylindriques de diamètre égal à 1,4 mm. Les extrudés sont ensuite séchés une nuit à 120°C sous air puis calcinés à 550°C sous air, puis calcinés à 700°C en présence de vapeur d'eau.

5

On obtient ainsi les supports SU17 à SU20.

Les caractéristiques des supports selon l'invention sont :

- 10 Pour le support SU17, la composition de la matrice du support est de 50,1 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 49,9 %  $\text{SiO}_2$ .  
La surface BET du support de 280  $\text{m}^2/\text{g}$ .  
Le volume poreux total, mesuré par adsorption d'azote, est de 0,445 ml/g.  
Le diamètre poreux moyen, mesuré par porosimétrie au mercure, est de 64 Å.  
Le rapport entre le volume V2, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre le  $D_{\text{moyen}} - 30$  Å et  
15 le  $D_{\text{moyen}} + 30$  Å sur le volume mercure total est de 0,91.  
Le volume V3, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à  
 $D_{\text{moyen}} + 30$  Å est de 0,03 ml/g.  
Le volume V6, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à  
 $D_{\text{moyen}} + 15$  Å est de 0,047 ml/g,  
20 Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre  
supérieur à 140 Å est de 0,015 ml/g,  
Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre  
supérieur à 160 Å est de 0,012 ml/g,  
Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre  
25 supérieur à 200 Å est 0,010 ml/g,  
Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, est compris dans les pores de diamètre  
supérieur à 500 Å est de 0,001 ml/g,  
La densité de remplissage tassée du support est de 0.795  $\text{g}/\text{cm}^3$   
Le diagramme de diffraction X contient :  
30 - les raies principales caractéristiques de l'alumine gamma et notamment il contient les pics à un d  
compris entre 1,39 à 1,40 Å et à un d compris entre 1,97 Å à 2,00 Å  
- les raies principales caractéristiques de la zéolithe ZBM30.  
La teneur en sodium atomique est de 290 +/- 20 ppm. La teneur en soufre atomique est de 1500 ppm.
- 35 Pour le support SU18, les caractéristiques des supports sont les suivantes : la composition en silice-  
alumine de la matrice du support est de 69,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et de 30,5%  $\text{SiO}_2$ .

La surface BET est de 276 m<sup>2</sup>/g.

Le volume poreux total, mesuré par adsorption d'azote, est de 0,43 ml/g.

Le diamètre poreux moyen, mesuré par porosimétrie au mercure, est de 69 Å.

5 Le rapport entre le volume V2, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre le  $D_{\text{moyen}} - 30$  Å et le  $D_{\text{moyen}} + 30$  Å sur le volume mercure total est de 0,9.

Le volume V3, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètres supérieurs à  $D_{\text{moyen}} + 30$  Å est de 0,020 ml/g.

Le volume V6, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètres supérieurs à  $D_{\text{moyen}} + 15$  Å est de 0,034 ml/g,

10 Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 140 Å est de 0,011 ml/g,

Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 160 Å est de 0,010 ml/g,

15 Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 200 Å est 0,006 ml/g,

Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, est compris dans les pores de diamètre supérieurs à 500 Å est de 0,001 ml/g,

La densité de remplissage tassée du support est de 0.795 g/cm<sup>3</sup>.

Le diagramme de diffraction X contient :

- 20 - les raies principales caractéristiques de l'alumine gamma et notamment il contient les pics à un d compris entre 1,39 à 1,40 Å et à un d compris entre 1,97 Å à 2,00 Å .
- les raies caractéristiques de la zéolithe ZBM30.

La teneur en sodium atomique est de 230 +/- 20 ppm. La teneur en soufre atomique est de 1900 ppm.

25

Les caractéristiques du support SU 19 sont les suivantes :

La composition de la matrice en silice-alumine est de 59,7% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de 40,3% SiO<sub>2</sub>.

La surface BET est de 275 m<sup>2</sup>/g.

Le volume poreux total, mesuré par adsorption d'azote, est de 0,435 ml/g

30 Le diamètre poreux moyen, mesuré par porosimétrie au mercure, est de 68 Å.

Le rapport entre le volume V2, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre le  $D_{\text{moyen}} - 30$  Å et le  $D_{\text{moyen}} + 30$  Å sur le volume mercure total est de 0,9.

Le volume V3, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à  $D_{\text{moyen}} + 30$  Å est de 0,021 ml/g.

35 Le volume V6, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à  $D_{\text{moyen}} + 15$  Å est de 0,030 ml/g,



Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à 140 Å est de 0,011 ml/g,

Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à 160 Å est de 0,010 ml/g,

- 5 Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à 200 Å est de 0,006 ml/g,

Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, est compris dans les pores de diamètre supérieur à 500 Å est de 0,001 ml/g,

Le diagramme de diffraction X contient :

- 10 - les raies principales caractéristiques de l'alumine gamma et notamment il contient les pics à un d compris entre 1,39 à 1,40 Å et à un d compris entre 1,97 Å à 2,00 Å ,  
- les raies principales caractéristiques de la zéolithe ZBM30.

La teneur en sodium atomique est de 190 +/- 20 ppm. La teneur en soufre atomique est de 800 ppm.

La densité de remplissage tassée du support est de 0.795 g/cm<sup>3</sup>.

15

Les caractéristiques du support SU20 sont les suivantes :

La composition de la matrice du support en silice-alumine est 60,7% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de 39,3% SiO<sub>2</sub>.

La surface BET est de 284 m<sup>2</sup>/g.

Le volume poreux total, mesuré par adsorption d'azote, est de 0,435 ml/g

- 20 Le diamètre poreux moyen, mesuré par porosimétrie au mercure, est de 68 Å.

Le rapport entre le volume V2, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre le D<sub>moyen</sub> - 30 Å et le D<sub>moyen</sub> + 30 Å sur le volume mercure total est de 0,89.

Le volume V3, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètres supérieurs à D<sub>moyen</sub> + 30 Å est de 0,031 ml/g.

- 25 Le volume V6, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètres supérieurs à D<sub>moyen</sub> + 15 Å est de 0,040 ml/g,

Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 140 Å est de 0,011 ml/g,

- 30 Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 160 Å est de 0,006 ml/g,

Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 200 Å est de 0,006 ml/g,

Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, est compris dans les pores de diamètre supérieurs à 500 Å est de 0,001 ml/g,

- 35 La densité de remplissage tassée du support est de 0.79 g/cm<sup>3</sup>.

Le diagramme de diffraction X contient :

- les raies principales caractéristiques de l'alumine gamma et notamment il contient les pics à un d compris entre 1,39 à 1,40 Å et à un d compris entre 1,97 Å à 2,00 Å ,
  - les raies principales caractéristiques de la zéolithe ZBM30.
- La teneur en sodium atomique est de 190 +/- 20 ppm. La teneur en soufre atomique est de 800 ppm.

5

#### Exemple 9 : Préparation des catalyseurs d'hydrocraquage selon l'invention (C1 à C20)

Les catalyseurs C1 à C20 sont obtenus par imprégnation à sec d'une solution aqueuse renfermant des sels de tungstène et de nickel, respectivement, des supports SU1 à SU20 sous forme d'extrudés et dont les préparations ont été respectivement décrites dans les exemples 1 à 7. Le sel de tungstène est le métatungstate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et celui de nickel est le nitrate de nickel  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Après maturation à température ambiante dans une atmosphère saturée en eau, les extrudés imprégnés sont séchés à 120°C pendant une nuit puis calcinés à 500°C sous air sec.

10

Les teneurs pondérales finales en  $\text{WO}_3$  et NiO des catalyseurs sont reportées dans le tableau 1 ci-dessous.

15

Tableau 1 : Teneurs pondérales en  $\text{WO}_3$  et NiO des catalyseurs C1 à C8

20

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
NiO (% poids)	3,6	3,3	3,5	3,4	3,5	3,5	3,4	3,2
$\text{WO}_3$ (% poids)	24,7	24,8	24,3	24,6	24,5	24,9	24,3	24,4

Tableau 2 : Teneurs pondérales en  $\text{WO}_3$  et NiO des catalyseurs C9 à C16

	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16
NiO (% poids)	3,5	3,4	3,3	3,4	3,5	3,4	3,5	3,3
$\text{WO}_3$ (% poids)	24,8	24,9	25	24,7	24,8	24,9	24,4	24,5

25

Tableau 3 : Teneurs pondérales en  $\text{WO}_3$  et NiO des catalyseurs C9 à C16

	C17	C18	C19	C20
NiO (% poids)	3,4	3,45	3,35	3,4
$\text{WO}_3$ (% poids)	24,9	24,95	25	24,75

Exemple 10 :

- 5 Les catalyseurs C21 et C22 sont obtenus par imprégnation à sec des supports SU3 et SU10 (sous forme d'extrudés), préparés dans les exemples 1 et 5 par une imprégnation à sec d'une solution d'acide hexachloroplatinique  $H_2PtCl_6$ . Les extrudés imprégnés sont ensuite calcinés à 550°C sous air sec. La teneur en platine est de 0,49% poids.

Exemple 11 : Evaluation des catalyseurs C1 à C20 en hydrocraquage d'un distillat sous vide en une étape à haute pression

- 10 Les catalyseurs C1 à C20 dont la préparation est décrite dans l'exemple 9 sont utilisés pour réaliser l'hydrocraquage d'un distillat sous vide dont les principales caractéristiques sont données ci-après :

Type de charge	Distillat sous vide
Densité à 15°C	0,9219
Soufre % poids	2,52
Azote ppm poids	880
<b>Distillation simulée</b>	
DS : 05%p°C	367
DS : 10%p°C	380
DS : 50%p°C	443
DS : 90%p °C	520
DS : Point final °C	690

- 15 Les catalyseurs C1 à C20 ont été mis en œuvre selon le procédé de l'invention en utilisant une unité pilote comportant 1 réacteur à lit fixe traversé, les fluides circulent de bas en haut (up-flow).

Préalablement au test d'hydrocraquage, les catalyseurs sont sulfurés à 120 bars, à 350°C au moyen d'un gasoil de distillation directe additionné de 2% poids de DMDS.

- 20 Après sulfuration, les tests catalytiques ont été effectués dans les conditions suivantes :

Pression totale : 14 MPa

La vitesse spatiale (VVH) est égale à 0,7 h<sup>-1</sup>.

Température requise pour atteindre 70% de conversion nette.

- 25 Les performances catalytiques sont exprimées par la conversion nette en produits ayant un point d'ébullition inférieurs à 370°C, par la sélectivité nette en distillat moyen coupe 150-370°C et le rapport rendement Gasoil/rendement kérosène dans la fraction distillat moyen. Elles sont exprimées à partir des résultats de distillation simulée.

La conversion nette CN est prise égale à :

$$CN_{370^{\circ}C} = [ (\% \text{ de } 370^{\circ}C \text{ }_{\text{effluents}}) - (\% \text{ de } 370^{\circ}C \text{ }_{\text{charge}}) ] / [ 100 - (\% \text{ de } 370^{\circ}C \text{ }_{\text{charge}}) ]$$

avec

- 5     $\% \text{ de } 370^{\circ}C \text{ }_{\text{effluents}}$  = teneur massique en composés ayant des points d'ébullition inférieurs à 370°C dans les effluents,

et

$\% \text{ de } 370^{\circ}C \text{ }_{\text{charge}}$  = teneur massique en composés ayant des points d'ébullition inférieurs à 370°C dans la charge.

10

La sélectivité brute en distillat moyen SB est prise égale à :

$$SB \text{ définition} = [(\text{fraction en } 150 - 370 \text{ }_{\text{effluents}})] / [(\% \text{ de } 370^{\circ}C \text{ }_{\text{effluents}})]$$

15

Le rendement gasoil/rendement kérosène (rapport Go./Ker.) dans la fraction distillat moyen est prise égale à :

Rapport Go./Ker. = rendement de la fraction (250°C-370°C) de l'effluent / rendement de la fraction (150°C - 250°C) dans l'effluent.

Les performances catalytiques obtenues sont données dans le tableau 2 ci-après.

Tableau 4 : Résultats catalytiques en hydrocraquage une étape et haute pression

Catalyseur	VVh (h <sup>-1</sup> )	T nécessaire pour 70%CN 370°C poids %	SB % poids Distillat moyen (DM)
C1	0,7	400°C	73,9
C2	0,7	399°C	73,8
C3	0,7	399°C	73,9
C4	0,7	399°C	73,8
C5	0,7	395°C	73,6
C6	0,7	394°C	73,7
C7	0,7	394°C	73,7
C8	0,7	395°C	73,6
C9	0,7	395°C	73,7
C10	0,7	395°C	73,7
C11	0,7	395°C	73,8
C12	0,7	396°C	73,7
C13	0,7	396°C	73,9
C14	0,7	395°C	73,9
C15	0,7	395°C	73,9
C16	0,7	395°C	73,8
C17	0,7	396°C	73,9
C18	0,7	395°C	73,9
C19	0,7	395°C	73,9
C20	0,7	395°C	73,9

Les exemples montrent que l'incorporation d'une zéolithe permet, quelle que soit la nature de la zéolithe sélectionnée, un gain d'activité significative d'activité sans perte de sélectivité.

5

Exemple 11 : Evaluation du catalyseur C21 et C22 dans des conditions simulant le fonctionnement du second réacteur d'un procédé d'hydrocraquage dit en deux étapes

La charge de la deuxième étape est produite par hydrotraitement d'un distillat sous vide sur un catalyseur d'hydrorafinage commercialisé par Axens en présence d'hydrogène, à une température de 395°C et à la vitesse spatiale horaire de 0,55h<sup>-1</sup>. La conversion en produits 380°C est d'environ 50% poids. Après une étape de séparation, la fraction 380°C+ est recueillie et va servir de charge pour la deuxième étape. Les caractéristiques physico-chimiques de cette charge sont fournies tableau 3 :

10

Tableau 5 : caractéristiques de la charge de deuxième étape

Densité (20/4)	0,853
Soufre (ppm poids)	2,5
Azote (ppm poids)	1,4
Distillation simulée	
Point initial	322°C
Point 5%	364°C
Point 10%	383°C
Point 50%	448°C
Point 90%	525°C
Point final	589°C

5 Cette charge est injectée dans l'unité de test d'hydrocraquage 2<sup>ème</sup> étape qui comprend un réacteur à lit fixe, à circulation ascendante de la charge (« up-flow »), dans lequel est introduit le catalyseur C9 préparé dans l'exemple 9. Avant injection de la charge le catalyseur est réduit sous hydrogène pur à 450°C pendant 2 heures.

Les conditions opératoires de l'unité de test sont les suivantes :

Pression totale	14 Mpa
Catalyseur	50 ml
Température	370°C
Vitesse spatiale (vvh) h-1	1,1

10

Les performances catalytiques obtenues dans ces conditions sont décrites tableau 4 de cet exemple.

Tableau 4 : Résultats catalytiques

Catalyseur	VVh (h <sup>-1</sup> )	CN 370°C % poids	SB % poids Distillat moyen (DM)
C21	1,1	78	72,0
C22	1,1	79,2	71,9

15 Les exemples 10 et 11 montrent donc tout l'intérêt d'utiliser un catalyseur selon l'invention pour réaliser l'hydrocraquage de charge hydrocarbonées. En effet, ils permettent d'obtenir des conversions élevées de la charge et des sélectivités en distillats moyens intéressantes.

20 Exemple 12 : Evaluation des catalyseurs C5 et C9 en hydrocraquage d'un distillat sous vide en une étape à pression modérée (hydrocraquage doux)

Les catalyseurs C5 et C9 dont la préparation est décrite dans l'exemple 9 sont utilisés pour réaliser l'hydrocraquage du distillat sous vide, décrit dans l'exemple 11.

5 Les catalyseurs C5 et C9 ont été mis en œuvre selon le procédé de l'invention en utilisant une unité pilote comportant 1 réacteur à lit fixe traversé, les fluides circulent de bas en haut (up-flow).

Préalablement au test d'hydrocraquage, les catalyseurs sont sulfurés à 120 bars, à 350°C au moyen d'un gasoil de distillation directe additionné de 2% poids de DMDS.

10 Après sulfuration, les tests catalytiques ont été effectués dans les conditions suivantes :

Pression totale 5,5 MPa T=405°C

VVH globale 0,8 h<sup>-1</sup>

La vitesse spatiale (VVH) est égale à 0,8 h<sup>-1</sup>.

15 Les performances catalytiques sont exprimées par la conversion nette en produits ayant un point d'ébullition inférieurs à 370°C, par la sélectivité nette en distillat moyen coupe 150-370°C et le rapport rendement Gasoil/rendement kérosène dans la fraction distillat moyen. Elles sont exprimées à partir des résultats de distillation simulée et les définitions sont identiques à celles données dans l'exemple 10.

20 Les performances catalytiques obtenues sont données dans le tableau 5 ci-après.

Tableau 5 : Résultats catalytiques en hydrocraquage doux à pression modérée

Catalyseur	VVh (h <sup>-1</sup> )	CN 370°C % poids	SB % poids Distillat moyen (DM)
C5	0,8	49,4	81,2
C9	0,8	49,8	80,9

Revendications

1. Catalyseur comprenant au moins un élément hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les éléments du groupe VIB et du groupe VIII de la classification périodique et un support à base d'au moins une zéolithe et à base de matrice silico-aluminique, ladite matrice contenant une quantité supérieure à 5% poids et inférieure ou égale à 95% poids de silice ( $\text{SiO}_2$ ), ledit catalyseur présentant les caractéristiques suivantes :
  - un diamètre moyen poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre 20 et 140 Å,
  - un volume poreux total, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre 0,1 ml/g et 0,6 ml/g,
  - 10 - un volume poreux total, mesuré par porosimétrie azote, compris entre 0,1 ml/g et 0,6 ml/g,
  - une surface spécifique BET comprise entre 100 et 600  $\text{m}^2/\text{g}$ ,
  - un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 140 Å inférieur à 0,1 ml/g,
  - un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 160 Å inférieur à 0,1 ml/g,
  - 15 - un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 200 Å inférieur à 0,1 ml/g,
  - un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 500 Å inférieur à 0,01 ml/g,
  - 20 - une densité de remplissage tassée des catalyseurs supérieure à 0.85  $\text{g}/\text{cm}^3$
  - un diagramme de diffraction X qui contient au moins les raies principales caractéristiques d'au moins une des alumines de transition comprises dans le groupe composé par les alumines alpha, rhô, chi, eta, gamma, kappa, thêta et delta.
2. Catalyseur selon la revendication 1 dans lequel la proportion des  $\text{Al}_{\text{VI}}$  octaédriques déterminée par l'analyse des spectres RMN MAS du solide de  $^{27}\text{Al}$  de la matrice est supérieure à 50%.
3. Catalyseur selon les revendications 1 à 2 à base de nickel et de tungstène.
4. Catalyseur selon la revendication 1 à 2 à base de nickel et de molybdène.
5. Catalyseur selon l'une des revendications précédentes qui comprend au moins un élément dopant choisi dans le groupe formé par le phosphore, le bore et le silicium et déposé sur le catalyseur.
- 30 6. Catalyseur selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'élément dopant est le phosphore.
7. Catalyseur selon l'une des revendications précédentes qui contient entre 0.1 et 30 % en poids de zéolithe.
8. Catalyseur selon l'une des revendications précédentes dans lequel le support est à base de zéolithe Y.
- 35 9. Catalyseur selon l'une des revendications précédentes dans lequel au moins une zéolithe est choisie dans le groupe formé par les zéolithes ZSM-48, ZBM-30, EU-2, EU-11.



Revendications

1. Catalyseur comprenant au moins un élément hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les éléments du groupe VIB et du groupe VIII de la classification périodique et un support à base d'au moins une zéolithe et à base de matrice silico-aluminique, ladite matrice contenant une quantité supérieure à 5% poids et inférieure ou égale à 95% poids de silice ( $\text{SiO}_2$ ), ledit catalyseur présentant les caractéristiques suivantes :
  - un diamètre moyen poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre 20 et 140 Å,
  - un volume poreux total, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre 0,1 ml/g et 0,6 ml/g,
  - un volume poreux total, mesuré par porosimétrie azote, compris entre 0,1 ml/g et 0,6 ml/g,
  - une surface spécifique BET comprise entre 100 et 600  $\text{m}^2/\text{g}$ ,
  - un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 140 Å inférieur à 0,1 ml/g,
  - un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 160 Å inférieur à 0,1 ml/g,
  - un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 200 Å inférieur à 0,1 ml/g,
  - un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 500 Å inférieur à 0,01 ml/g,
  - une densité de remplissage tassée des catalyseurs supérieure à  $0,85 \text{ g/cm}^3$
  - un diagramme de diffraction X qui contient au moins les raies principales caractéristiques d'au moins une des alumines de transition comprises dans le groupe composé par les alumines alpha, rho, chi, eta, gamma, kappa, theta et delta.
2. Catalyseur selon la revendication 1 dans lequel la proportion des  $\text{Al}_\text{VI}$  octaédriques déterminée par l'analyse des spectres RMN MAS du solide de  $^{27}\text{Al}$  de la matrice est supérieure à 50%.
3. Catalyseur selon les revendications 1 à 2 à base de nickel et de tungstène.
4. Catalyseur selon la revendication 1 à 2 à base de nickel et de molybdène.
5. Catalyseur selon l'une des revendications précédentes qui comprend au moins un élément dopant choisi dans le groupe formé par le phosphore, le bore et le silicium et déposé sur le catalyseur.
6. Catalyseur selon la revendication 5 dans lequel l'élément dopant est le phosphore.
7. Catalyseur selon l'une des revendications précédentes qui contient entre 0.1 et 30 % en poids de zéolithe.
8. Catalyseur selon l'une des revendications précédentes dans lequel le support est à base de zéolithe Y.
9. Catalyseur selon l'une des revendications précédentes dans lequel au moins une zéolithe est choisie dans le groupe formé par les zéolithes ZSM-48, ZBM-30, EU-2, EU-11.

10. Catalyseur selon l'une des revendications précédentes dans lequel au moins une zéolithe est la zéolithe ZBM-30.
11. Catalyseur selon l'une des revendications précédentes dans lequel au moins une zéolithe est choisie dans le groupe formé par les zéolithes Mordénite, Bêta, NU-87, EU-1.
- 5 12. Support comportant :
- au moins une zéolithe,
  - une matrice non zéolithique à base de silice - alumine contenant une quantité supérieure à 5% poids et inférieure ou égale à 95% poids de silice ( $\text{SiO}_2$ ),
- caractérisé par:
- 10 - un diamètre moyen poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre 20 et 140 Å,
- un volume poreux total, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre 0,1 ml/g et 0,6 ml/g,
- un volume poreux total, mesuré par porosimétrie azote, compris entre 0,1 ml/g et 0,6 ml/g,
- une surface spécifique BET comprise entre 100 et 650  $\text{m}^2/\text{g}$  ,
- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre
- 15 supérieurs à 140 Å inférieur à 0,1 ml/g ,
- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 160 Å inférieur à 0,1 ml/g,
- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 200 Å inférieur à 0,1 ml/g,
- 20 - un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 500 Å inférieur à 0,01 ml/g,
- une densité de remplissage tassée des supports, après calcination, supérieure à 0.65  $\text{g}/\text{cm}^3$ ,
- un diagramme de diffraction X qui contient au moins les raies principales caractéristiques d'au moins une des alumines de transition comprises dans le groupe composé par les alumines rho, khi, eta, gamma, kappa, theta et delta.
- 25 13. Support selon la revendication 12 tel que le diagramme de diffraction X contient au moins les raies principales caractéristiques d'au moins une des alumines de transition comprise dans le groupe composé par les alumines eta, theta, delta et gamma.
14. Support selon l'une des revendications 12 à 13 tel que le diagramme de diffraction X contient au
- 30 moins les raies principales caractéristiques d'au moins une des alumines de transition comprise dans le groupe composé par les alumines eta et gamma.
15. Support selon l'une des revendications 12 à 14 dans lequel :
- le rapport entre le volume V2, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre le  $D_{\text{moyen}} - 30$  Å et le  $D_{\text{moyen}} + 30$  Å sur le volume mercure total est supérieur à 0.6,
  - le volume V3, mesuré par porosimétrie au mercure,
- 35 compris dans les pores de diamètre supérieur à  $D_{\text{moyen}} + 30$  Å est inférieur à 0,1 ml/g,- le volume

V6, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à  $D_{\text{moyen}} + 15 \text{ \AA}$  est inférieur à 0,2 ml/g.

16. Support selon l'une des revendications 12 à 15 tel que le diamètre moyen poreux est compris entre 40 et 120 Å.

17. Support selon l'une des revendications 12 à 16 tel que la matrice comprend au moins deux zones silico-aluminiques ayant des rapports Si/Al inférieurs ou supérieurs au rapport Si/Al global déterminé par fluorescence X.

18. Support selon l'une des revendications 12 à 17 tel que la matrice comprend une seule zone silico-aluminique ayant un rapport Si/Al égal au rapport Si/Al global déterminé par fluorescence X et inférieur à 2,3.

19. Procédé d'hydrocraquage et/ou d'hydroconversion de charges hydrocarbonées utilisant le catalyseur selon l'une des revendications 1 à 11 ou le catalyseur contenant le support selon l'une des revendications 12 à 18.

20. Procédé d'hydrocraquage et/ou d'hydroconversion selon la revendication 19 réalisé selon le procédé dit en une étape.

21. Procédé d'hydrocraquage et/ou d'hydroconversion selon la revendication 19 comportant au moins une première zone réactionnelle d'hydroraffinage et au moins une deuxième zone réactionnelle comportant un hydrocraquage d'au moins une partie de l'effluent de la première zone et comportant une séparation incomplète de l'ammoniac de l'effluent sortant de la première zone.

22. Procédé d'hydrocraquage et/ou d'hydroconversion selon l'une des revendications 20 ou 21 comprenant :

- une première zone réactionnelle d'hydroraffinage dans laquelle la charge est mise en contact avec au moins un catalyseur d'hydroraffinage présentant dans le test standard d'activité un taux de conversion du cyclohexane inférieur à 10 % massique.

- une deuxième zone réactionnelle d'hydrocraquage dans laquelle une partie au moins de l'effluent issu de l'étape d'hydroraffinage est mise en contact avec au moins un catalyseur d'hydrocraquage zéolithique présentant dans le test standard d'activité un taux de conversion du cyclohexane supérieur à 10 % massique, le catalyseur selon l'invention étant présent dans au moins une des deux zones réactionnelles.

23. Procédé d'hydrocraquage et/ou d'hydroconversion selon la revendication 19 dans le procédé dit en deux étapes.

24. Procédé selon l'une des revendications 19 à 23 opérant, en présence d'hydrogène, à une température supérieure à 200°C, sous une pression supérieure à 1 MPa, la vitesse spatiale étant comprise entre 0,1 et 20 h<sup>-1</sup> et la quantité d'hydrogène introduite est telle que le rapport volumique litre d'hydrogène / litre d'hydrocarbure soit compris entre 80 et 5000 l/l.

25. Procédé d'hydrocraquage et/ou d'hydroconversion selon l'une des revendications 19 à 24 opérant à une pression comprise entre 2 et 6 MPa et conduisant à des conversions inférieures à 50%.
26. Procédé selon l'une des revendications 19 à 25 opérant en lit fixe.
27. Procédé selon l'une des revendications 19 à 25 opérant en lit bouillonnant.
- 5 28. Procédé selon l'une des revendications 19 à 27 dans lequel le catalyseur utilisé pour l'hydrocraquage est à base de platine et/ou de palladium.
29. Procédé d'hydrotraitement de charges hydrocarbonées utilisant le catalyseur selon l'une des revendications 1 à 11 ou le catalyseur contenant le support selon l'une des revendications 12 à 18.
- 10 30. Procédé selon la revendication 29 placé en amont d'un procédé d'hydrocraquage.
31. Procédé selon l'une des revendications 19 à 30 dans lequel les charges hydrocarbonées sont choisies dans le groupe formé par les LCO (light cycle oil), les distillats atmosphériques, les distillats sous vide, les charges provenant d'unités d'extraction d'aromatiques des bases d'huile lubrifiante ou issues du déparaffinage au solvant des bases d'huile lubrifiante, les distillats
- 15 provenant de procédés de désulfuration ou d'hydroconversion en lit fixe ou en lit bouillonnant de RAT (résidus atmosphériques) et/ou de RSV (résidus sous vide) et/ou d'huiles désasphaltées, les huiles désasphaltées, seules ou en mélange.



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235\*03

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° 1../2..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b>		CB/BD
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)		
CATALYSEUR ZEOLITHIQUE, SUPPORT A BASE DE MATRICE SILICO-ALUMINIQUE ET DE ZEOLITHE, ET PROCÉDE D'HYDROCRAQUAGE DE CHARGES HYDROCARBONÉES		
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b>		
INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE		
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b>		
<b>1</b>	Nom	EUZEN
	Prénoms	Patrick
Adresse	Rue	40 avenue de Suffren
	Code postal et ville	75 015 PARIS
Société d'appartenance (facultatif)		
<b>2</b>	Nom	BOURGES
	Prénoms	Patrick
Adresse	Rue	36 rue du Vieux Pont
	Code postal et ville	92 010 NANTERRE
Société d'appartenance (facultatif)		
<b>3</b>	Nom	DULOT
	Prénoms	Hugues
Adresse	Rue	309 allée des Dragons
	Code postal et ville	91 010 EVRY
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)		
Le 23 décembre 2003 Alfred ELMALEH Directeur - Propriété Industrielle		

reçue le 04/02/04



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

N° 11235\*03

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2../2..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)	CB/BD
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	

TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

CATALYSEUR ZEOLITHIQUE, SUPPORT A BASE DE MATRICE SILICO-ALUMINIQUE ET DE ZEOLITHE, ET PROCEDE D'HYDROCRAQUAGE DE CHARGES HYDROCARBONEES

LE(S) DEMANDEUR(S) :

INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE

DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :

1	Nom	GUERET
	Prénoms	Christophe
Adresse	Rue	43 Grande rue de la Plaine
	Code postal et ville	16 19 5 6 10 ST ROMAIN EN GAL
Société d'appartenance (facultatif)		
2	Nom	
	Prénoms	
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		
3	Nom	
	Prénoms	
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		

S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.

DATE ET SIGNATURE(S)  
DU (DES) DEMANDEUR(S)  
OU DU MANDATAIRE  
(Nom et qualité du signataire)

Le 23 décembre 2003  
Alfred ELMALEH  
Directeur - Propriété Industrielle